

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-298214

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205  
H01S 5/343

(21)Application number : 2001-028914

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 05.02.2001

(72)Inventor : ISHIDA SHINYA

(30)Priority

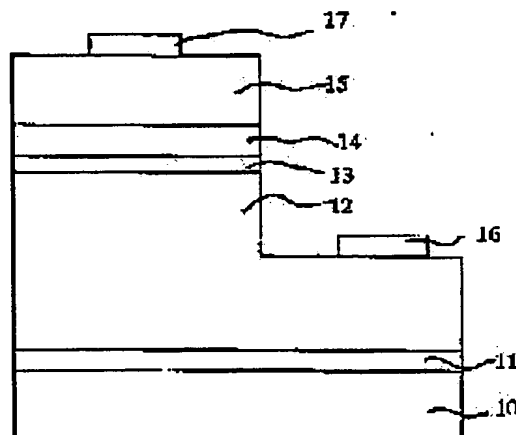
Priority number : 2000032844 Priority date : 10.02.2000 Priority country : JP

## (54) SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor light-emitting element having a long lifetime.

SOLUTION: This semiconductor light-emitting element 1 comprises a substrate 10, an n-type layer 12 which is stacked on the substrate 10 and which is composed of a nitride semiconductor material, a plurality of well layers each of which is formed by  $\text{In}_x\text{Ga}(1-x-y)\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ), and a plurality of barrier layers each of which is formed by  $\text{In}_s\text{Ga}(1-s-t)\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ), wherein an active layer 13 of a multilayer quantum well structure is stacked on the n-type layer 12 and a p-type layer 15 which is composed of a nitride semiconductor material is stacked on the active layer 13 of the multilayer quantum well structure. The concentration of hydrogen atoms contained in the p-type layer 15 is  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> or higher and  $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup> or lower.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] A substrate and n type layer which the laminating was carried out and was formed from the nitride semiconductor material on the aforementioned substrate, Two or more well layers in which each was formed from  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ), The multilayer quantum well structure barrier layer by which each has two or more barrier layers formed from  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ), and the laminating was carried out on the aforementioned n type layer, A laminating is carried out on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer, have p type layer formed from the nitride semiconductor material, and the concentration of the aforementioned hydrogen element with which the aforementioned p type layer is contained in the aforementioned p type layer including a hydrogen element The semiconductor light emitting device which is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm $1 \times 10^{19}$  atoms/cm.

[Claim 2] The concentration of Mg element with which the aforementioned p type layer is contained in the aforementioned p type layer including Mg element is a semiconductor light emitting device according to claim 1 which is three or less three or more  $4 \times 10^{19}$  atoms/cm $1 \times 10^{21}$  atoms/cm.

[Claim 3] It is the semiconductor light emitting device according to claim 1 or 2 which contains the element chosen from the group which the aforementioned p type electrode becomes from Pd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Ta by equipping the aforementioned semiconductor light emitting device with p type electrode for impressing voltage to the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer through the aforementioned p type layer further.

[Claim 4] The hydrogen concentration in the aforementioned n type layer is a semiconductor light emitting device according to claim 1 to 3 which is three or less  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm.

[Claim 5] It is the semiconductor light emitting device according to claim 1 by which the laminating of the aforementioned p type layer is carried out on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer through the layer including Above aluminum by equipping the aforementioned semiconductor light emitting device with the layer containing aluminum further.

[Claim 6] The thickness of a layer including Above aluminum is a semiconductor light emitting device according to claim 5 which is 5nm or more.

[Claim 7] The step which forms n type layer by growing up a nitride semiconductor material on a substrate, Two or more well layers by which each was formed on the aforementioned n type layer from  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ), The step which forms the multilayer quantum well structure barrier layer in which each has two or more barrier layers formed from  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ), The step which includes the step which forms p type layer by growing up a nitride semiconductor material, and forms the aforementioned p type layer on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer The manufacture method of the semiconductor light emitting device which includes the step into which a nitride semiconductor material is grown up in the atmosphere which does not contain hydrogen gas, maintaining the temperature of the aforementioned substrate at the 1st growth temperature.

[Claim 8] The aforementioned step which forms the aforementioned p type layer is the manufacture method of the semiconductor light emitting device according to claim 7 which



includes further the step which drops the temperature of the aforementioned substrate from the growth temperature of the above 1st to 400 degrees C in the atmosphere which does not contain hydrogen gas after performing the aforementioned step which grows a nitride semiconductor in the atmosphere which does not contain hydrogen gas.

---

[Translation done.]





**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of of the III-V group compound semiconductor light-emitting-device structure and the light emitting device which make nitrogen a principal component.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] While blue light emitting diode of high brightness using the GaN system compound semiconductor is put in practical use in recent years, development of a blue laser diode is performed briskly. Thus, the III-V group nitride system compound semiconductor attracts attention very much as a material of a luminescence device.

[0003] From the former, the nitride semiconductor is growing by the hydride vapor growth (it is hereafter called the HVPE method in this specification), the organic-metal vapor growth (it is hereafter called the MOCVD method in this specification), or the molecular beam epitaxy method (it is hereafter called the MBE method in this specification).

[0004] In the case of a III-V group nitride system compound semiconductor, it is very difficult to obtain the III-V group nitride system compound semiconductor substrate for creation of a bulk crystal growing the element of eye a difficult hatchet and a III-V group nitride system compound semiconductor very much. Therefore, silicon on sapphire is usually used. However, the grid mismatching between GaN and silicon on sapphire is large, and, as for the grown-up GaN film, the about two  $10^9$ – $10^{10}$ /cm defect exists. This defect influences the optical output and life of an element. Then, an element is created using the false GaN substrate of the thick film GaN which decreased the defect using the selective growth of GaN, and room temperature continuous oscillation of laser is realized.

[0005] In the light emitting device of a compound semiconductor, the remains impurity contained in an element becomes a problem together with a defect. In the arsenic system and the phosphorus system compound semiconductor, since the oxygen and carbon which are contained in an element influence the property and life of an element greatly, various measures which decrease such a remains impurity have been taken.

[0006] The remains impurity which becomes a problem by the light emitting device of a III-V group nitride system compound is hydrogen. When growing up by the method which mentioned above the element structure of a nitride system compound semiconductor, an organic metal and ammonia are used as a raw material, and hydrogen or the hydride (for example, hydrogen chloride) is used as carrier gas.

[0007] For this reason, the hydrogen of remains exists in the growth film of a nitride system compound semiconductor. By the light emitting device of a nitride system compound semiconductor, in growing up indispensable p type layer, the hydrogen of remains especially becomes easy to exist. Mg which is the dopant of p type layer, Zn, etc. are shells which are easy to combine with hydrogen. For example, the concentration of the remains hydrogen in the growth film of the nitride system compound semiconductor deposited by the MOCVD method is  $2 - 3 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, when Mg concentration is  $2 - 3 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and it is shown in Appl.Phys.Lett., and Vol72 (1998) and pp1748 that the concentration of remains hydrogen also



increases with elevation of the concentration of Mg.

[0008] When hydrogen combines with p type dopants, such as Mg and Zn, since activation of a dopant is barred, p type layer forms high resistance.

[0009] The technology indicated by patent No. 2540791 is known as a means to prevent that p type layer forms high resistance from hydrogen. the technology indicated by patent No. 2540791 -- if -- annealing is performed at the temperature of 400 degrees C or more in the atmosphere which does not contain hydrogen after growing up the III-V group nitride system semiconductor which doped p type impurity With this annealing, hydrogen is taken out from the III-V group nitride system semiconductor which doped p type impurity, and the p type III-V group nitride system semiconductor of low resistance is obtained.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The hydrogen in p type layer cannot be enough extracted only with annealing in the inside of the atmosphere which does not contain hydrogen which is indicated by the patent No. 2540791 official report. For this reason, while the remains hydrogen in p type layer barred activation of p type impurity, there was a trouble of causing the fall of the life of the produced element. Remains hydrogen is for being gradually spread during energization and degrading a barrier layer. The patent No. 2540791 official report news has not made reference about the atmosphere in the case of growing up p type layer.

[0011] Moreover, when a barrier layer contains In, Mg and In also cause diffusion with diffusion of hydrogen. When especially a barrier layer adopts the quantum well structure which is a thin film, degradation of the barrier layer by In being spread with diffusion of Mg is remarkable.

[0012] Moreover, when the remains hydrogen concentration of n type layer is large, and resistance of n type layer goes up, an element property gets worse.

[0013] this invention is made in view of such a trouble, and aims at offering a long lasting semiconductor device.

[0014]

[Means for Solving the Problem] n type layer which the laminating of the semiconductor light emitting device of this invention was carried out on the substrate and the aforementioned substrate, and was formed from the nitride semiconductor material, Two or more well layers in which each was formed from  $\text{In}_x\text{Ga}(1-x-y)\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ), The multilayer quantum well structure barrier layer by which each has two or more barrier layers formed from  $\text{In}_s\text{Ga}(1-s-t)\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ), and the laminating was carried out on the aforementioned n type layer, A laminating is carried out on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer, have p type layer formed from the nitride semiconductor material, and the concentration of the aforementioned hydrogen element with which the aforementioned p type layer is contained in the aforementioned p type layer including a hydrogen element It is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and, thereby, the above-mentioned purpose is attained.

[0015] The concentration of Mg element with which the aforementioned p type layer is contained in the aforementioned p type layer including Mg element may be three or less three or more  $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $1 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

[0016] The aforementioned semiconductor light emitting device may be further equipped with p type electrode for impressing voltage to the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer through the aforementioned p type layer, and the aforementioned p type electrode may also contain the element chosen from the group which consists of Pd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Ta.

[0017] The hydrogen concentration in the aforementioned n type layer may be three or less  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

[0018] The aforementioned semiconductor light emitting device is further equipped with the layer containing aluminum, and the laminating of the aforementioned p type layer may be carried out on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer through the layer including Above aluminum.

[0019] The thickness of a layer including Above aluminum may be 5nm or more.

[0020] The step at which the method of manufacturing the semiconductor device of this invention forms a style n type layer by growing up a nitride semiconductor material on a



substrate, Two or more well layers in which each was formed from  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ), The step which forms the multilayer quantum well structure barrier layer in which each has two or more barrier layers formed from  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ), The step which includes the step which forms p type layer by growing up a nitride semiconductor material, and forms the aforementioned p type layer on the aforementioned multilayer quantum well structure barrier layer Maintaining the temperature of the aforementioned substrate at the 1st growth temperature, the step into which a nitride semiconductor material is grown up in the atmosphere which does not contain hydrogen gas is included, and, thereby, the above-mentioned purpose is attained.

[0021] The aforementioned step which forms the aforementioned p type layer may include further the step which drops the temperature of the aforementioned substrate from the growth temperature of the above 1st to 400 degrees C in the atmosphere which does not contain hydrogen gas, after performing the aforementioned step which grows a nitride semiconductor in the atmosphere which does not contain hydrogen gas.

[0022]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained, referring to a drawing.

[0023] (Example 1) As an example 1 of this invention, the example of light emitting diode (Light Emitting Diode) is shown.

[0024] Drawing 1 is the cross section of the Light Emitting Diode element 1 of the example 1 of this invention. The Light Emitting Diode element 1 was created by the procedure shown below.

[0025] The AlN buffer layer 11 was grown up at the substrate temperature of 550 degrees C by the ordinary-pressure MOCVD method on the sapphire (0001st page) substrate 10, and 5 micrometers of n type contact layers 12 of GaN:Si were grown up at the substrate temperature of 1100 degrees C. In addition, "GaN to which GaN:Si" doped Si" is meant. The V/III ratio in this growth step was 2000. Both the carrier gas to this growth step and the bubbling gas of an organic metal are hydrogen.

[0026] Next, substrate temperature is dropped to 760 degrees C, carrier gas and the bubbling gas of an organic metal are changed to nitrogen, and the oxygen tension in the gas in a reactor grew up the multilayer quantum well structure barrier layer 13 of five periods of the well layer (2nm of thickness) of  $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$ , and the barrier layer (4nm of thickness) of GaN:Si under the conditions of 0.7Torr(s), and grew up 20nm of antireflecting layers 14 of aluminum $_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$  at this temperature. Then, substrate temperature was raised at 1050 degrees C, and 0.3 micrometers of p type contact layers 15 of GaN:Mg were grown up. Thus, the step which forms p type contact layer 15 (p type layer) includes the step into which a nitride semiconductor material is grown up in the atmosphere which does not contain hydrogen gas, maintaining substrate temperature at (the 1st growth temperature) of 1050 degrees C. In addition, as carrier gas and bubbling gas of an organic metal, you may be inert gas other than hydrogen, such as an argon and helium.

[0027] Carrier gas performed the substrate temperature reduction after growth with nitrogen gas after growing up the above light-emitting-device structures on silicon on sapphire 10. Thus, after forming p type contact layer 15, the temperature of silicon on sapphire 10 is dropped from 1050 degrees C to 400 degrees C or less in the atmosphere which does not contain hydrogen gas. The temperature reduction in the inside of the atmosphere which does not contain hydrogen gas does not necessarily need to be performed to a room temperature. What is necessary is just to make it atmosphere until substrate temperature descends at 400 degrees C at least not contain hydrogen gas.

[0028] The Light Emitting Diode element 1 was created by dividing into two the wafer with which element structure grew, etching until n type contact layer 12 is exposed to one wafer, forming n type electrode 16 of Au/Mo in the front face of n type contact layer 12, and forming p type electrode 17 of Au/nickel in the front face of p type contact layer 15. Here, "Au/Mo" means that the electrode is constituted by the multilayer structure of Au and Mo.

[0029] The Light Emitting Diode element 1 emitted light by the luminescence wavelength of 470nm, and the brightness of 3 cds by 20mA of drive current. The operating voltage at this time



was 3.3V. In the Light Emitting Diode element 1, as a result of performing an energization examination under a room temperature and conditions of 20mA of drive current for 1000 hours, as for luminescence wavelength, brightness, and operating voltage, after the 1000-hour examination [ energization ] was not seen by change, but the long lasting Light Emitting Diode element was realized.

[0030] As shown in drawing 1, the Light Emitting Diode element 1 (semiconductor light emitting device) of this invention Silicon on sapphire 10 (substrate) and n type contact layer 12 (n type layer) which the laminating was carried out through the buffer layer 11, and was formed from GaN:Si (nitride semiconductor) on silicon on sapphire 10, It has the multilayer quantum well barrier layer 13 by which the laminating was carried out on n type contact layer 12, and p type contact layer 15 (p type layer) which the laminating was carried out through the antilashing layer 14 on the multilayer quantum well barrier layer 13, and was formed from GaN (nitride semiconductor).

[0031] SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) measurement performed evaluation with Mg concentration of the Light Emitting Diode element 1, and hydrogen concentration. In addition, this SIMS measurement was performed using another side of the wafer divided into two.

[0032] Drawing 2 shows Mg concentration and hydrogen concentration in the element structure measured by SIMS measurement. Mg concentration of p type contact layer 15 is  $7 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and hydrogen concentration is  $2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. Moreover, that it is below the limit of detection of  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> made clear the hydrogen concentration of n type contact layer 12. In addition, in order to realize a long lasting Light Emitting Diode element, as for the hydrogen concentration of p type contact layer 15, it is desirable that it is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>. Moreover, as for Mg concentration of p type contact layer 15, it is desirable that it is three or less three or more  $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $1 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>. If Mg concentration in p type contact layer 15 becomes high, the hydrogen concentration in p type contact layer 15 also becomes high, and is not desirable.

[0033] In this example, the oxygen tension in the gas in the reactor at the time of p type contact layer 15 growing was 0.7Torr(s). An increase of the oxygen in the gas in a reactor decreased the hydrogen concentration of p type contact layer 15. This is considered to be because for the hydrogen in p type contact layer 15 (remains hydrogen) to be removed when oxygen combines with hydrogen. Therefore, the hydrogen concentration of p type contact layer 15 is controllable by controlling the concentration of the oxygen in the gas in a reactor. That the rate over the total pressure of the oxygen tension in the gas in a reactor is three or less  $4 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> if it is 1% or less (7.6 or less Torrs) 0.00001% or more ( $7.6 \times 10^{-5}$  or more Torrs) made clear the hydrogen concentration of p type contact layer 15. In addition, the hydrogen concentration of p type contact layer 15 is controllable also by adding to controlling the concentration of oxygen and controlling at least one of the bromine in the gas in a reactor, chlorine, ozone, and the concentration of CO, CO<sub>2</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> instead of controlling the concentration of the oxygen in the gas in a reactor.

[0034] As an example 1 of comparison, the Light Emitting Diode element which used the barrier layer 13 as the monolayer (20nm of thickness) of In<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N:Si was produced using the growth method mentioned above and the same growth method. As a result of performing SIMS measurement, the SIMS profile with which hydrogen concentration is  $2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> in  $7 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and Mg concentration of p type contact layer of the Light Emitting Diode element of the example 1 of comparison is indicated to be to drawing 2, and the same SIMS profile were obtained. As a result of measuring the brightness of this Light Emitting Diode lamp, operating voltage was 3.3V by the luminescence wavelength of 470nm, and the brightness of 1.5 cds in 20mA of drive current.

[0035] It is made to grow up similarly as an example 2 of comparison using the growth method as the Light Emitting Diode element 1 that the growth step of the multilayer quantum well structure barrier layer 13 is the same. Carrier gas and the bubbling gas of an organic metal are changed to hydrogen after multilayer quantum well structure barrier-layer 13 growth. The antilashing layer 14 of aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mg grew up 20nm and 0.3 micrometers of p type contact layers 15, and carrier gas created the Light Emitting Diode element after element structure growth using





the conventional method of performing the substrate temperature reduction after growth with hydrogen gas. Since p type contact layer 15 was high resistance if you have no heat annealing, this element formed p type contact layer 15 into low resistance by performing heat annealing for 20 minutes at 800 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0036] As a result of performing after [ heat annealing ] SIMS measurement, Mg concentration of p type contact layer 15 is  $7 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and that it is  $6 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> made hydrogen concentration clear. As a result of measuring the brightness of the Light Emitting Diode lamp of the example 2 of comparison, operating voltage was 3.7V by the luminescence wavelength of 470nm, and the brightness of 2.6 cds in 20mA of drive current.

[0037] Moreover, the same growth method as the example 2 of comparison was used as an example 3 of comparison, the element which used the barrier layer 13 as the monolayer (20nm of thickness) of In<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N:Si was produced, and the after [ heat annealing ] Light Emitting Diode lamp was produced like the example 2 of comparison. As a result of performing after [ heat annealing ] SIMS measurement, the hydrogen concentration of Mg concentration of p type contact layer 15 was [ in  $7 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup> ] the same as that of the example 3 of comparison at  $6 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. As a result of measuring the brightness of the Light Emitting Diode lamp of the example 3 of comparison, operating voltage was 3.7V by the luminescence wavelength of 470nm, and the brightness of 1.2 cds in 20mA of drive current.

[0038] Drawing 3 shows the energization examination (aging) result of the Light Emitting Diode element 1 of an example 1, and the Light Emitting Diode element of the examples 1-3 of comparison. It turns out that the brightness of the Light Emitting Diode element of the example 2 of comparison after 1000-hour energization falls remarkably. Moreover, as for the example 1 of comparison which has the barrier layer of a monolayer, the fall of the brightness after 1000-hour energization is seen. On the other hand, with the Light Emitting Diode element 1 of an example 1, the fall of the brightness after 1000-hour energization is not seen, but the long lasting Light Emitting Diode element is realized. When an example 1 is compared with the example 1 of comparison, and a Light Emitting Diode element has a multilayer quantum well structure barrier layer, it turns out that the effect that the life of a Light Emitting Diode element is prolonged by reducing the hydrogen concentration in p type contact layer 15 is large.

[0039] Drawing 4 (a), (b), (c), and (d) show the SIMS profile of the barrier-layer circumference before aging of the Light Emitting Diode element of the Light Emitting Diode element 1 of this example, the example 1 of comparison, the example 2 of comparison, and the example 3 of comparison, respectively. Drawing 4 (e), (f), (g), and (h) show the SIMS profile of the barrier-layer circumference after 1000-hour aging of the Light Emitting Diode element of the Light Emitting Diode element 1 of this example, the example 1 of comparison, the example 2 of comparison, and the example 3 of comparison, respectively. The portion of the mountain of In concentration shown in drawing 4 (a), (c), (e), and (g) is equivalent to the well layer in a multilayer quantum well structure barrier layer, and the portion of the valley of In concentration corresponds to the barrier layer in a multilayer quantum well structure barrier layer. Drawing 4 (c) and (g) show that In of the well layer in the multilayer quantum well structure barrier layer of the Light Emitting Diode element of the example 2 of comparison is spread to the barrier layer after 1000-hour aging. Drawing 4 (a) and (e) show having not generated such a phenomenon that In of a well layer diffuses to a barrier layer with the Light Emitting Diode element 1 of an example 1.

[0040] Drawing 5 shows the relative luminance of the Light Emitting Diode element after the 1000-hour energization to the hydrogen concentration in p type contact layer 15. A relative luminance shows the brightness in early stages of energization as 100. These elements formed n type electrode 16 by Au/Mo, and formed p type electrode 17 by Au/Pd or Au/nickel. If the hydrogen concentration in p type contact layer 15 is three or less  $1 \times 10^{19}$  atoms/cm when p type electrode 17 is formed by Au/Pd as shown in drawing 5, the brightness of an element will not fall after 1000-hour aging. Moreover, when p type electrode 17 is formed by Au/nickel, if the hydrogen concentration in p type contact layer 15 is three or less  $4 \times 10^{18}$  atoms/cm, the brightness of an element will not fall after 1000-hour energization.

[0041] Thus, it is desirable to use Au/Pd for p type electrode 17. Pd is a hydrogen storage metal and this is because hydrogen is prevented from this p type electrode 17 being adsorbed in the



hydrogen in p type contact layer 15 (remains hydrogen), and being remains spread in the multilayer quantum well structure barrier layer 13. In addition, as a hydrogen storage metal, Pd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, etc. are known, for example. When p type electrode 17 contains a hydrogen storage metal, the effect that p type electrode 17 is adsorbed in remains hydrogen is acquired. p type electrode 17 may have a layer structure containing for example, a hydrogen storage metal. Or p type electrode 17 may be an intermetallic compound containing a hydrogen storage metal.

[0042] In order to evaluate the influence the hydrogen concentration of n type contact layer affects the life of a Light Emitting Diode element, the Light Emitting Diode element was created with the procedure shown below. The Light Emitting Diode element was created by [ after the oxygen tension in the gas in a reactor grows up the buffer layer 11 of AlN, and n type contact layer 12 of GaN:Si on the sapphire (0001st page) substrate 10, switches carrier gas and the bubbling gas of an organic metal to nitrogen after that under the conditions of 10Torr(s) (1.3% of oxygen densities) and sets the remains oxygen tension in the gas in a reactor to 0.7Torr(s) (0.1% of remains oxygen densities) ] performing a process. When SIMS measurement of this Light Emitting Diode element was carried out, Mg concentration of p type contact layer 15 was  $7 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, hydrogen concentration is  $2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and that it is  $3 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> made clear the hydrogen concentration of n type contact layer 12. The luminescence wavelength of 470nm, the brightness of 2.7 cds, and the operating voltage of the initial property of this element were 4.1V in 20mA of drive current. The luminescence wavelength of 470nm, the brightness of 2.4 cds, and the operating voltage of the property after 1000-hour aging were 4.5V in 20mA of drive current. Thus, the fall of brightness and elevation of operating voltage were seen after 1000-hour aging. In addition, since 20mA of drive current is kept constant, that operating voltage goes up shows that resistance of an element went up.

[0043] When the growth conditions of p type layer changed the hydrogen concentration of n type contact layer 12 like this element and the hydrogen concentration of n type contact layer 12 was three or more  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm, operating voltage went up from immediately after the start of aging, and elevation of the operating voltage of an element and the fall of brightness were seen after 1000-hour aging. Therefore, in order to realize a long lasting Light Emitting Diode element, it is desirable that the hydrogen concentration of n type contact layer 12 (n type layer) is three or less  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm.

[0044] Moreover, as shown in drawing 1, the laminating of the p type contact layer 15 of the Light Emitting Diode element 1 is carried out through the antilashing layer 14 on the multilayer quantum well barrier layer 13. The antilashing layer 14 contains aluminum. It is prevented further that the remains hydrogen in p type contact layer 15 is spread in the multilayer quantum well barrier layer 13, and the multilayer quantum well barrier layer 13 deteriorates by operation of this aluminum. In addition, in order to acquire such an effect enough, a certain thing of the thickness of the antilashing layer 14 (layer containing aluminum) is desirable 5nm or more.

[0045] In addition, composition of a well layer is not restricted to In<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N. A well layer may also contain aluminum. Generally composition of a well layer is expressed with empirical-formula In<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x-y)</sub>Al<sub>y</sub>N (0<=x, 0<=y, x+y<1). Composition of a barrier layer is not restricted to GaN, either, but, generally is expressed with empirical-formula In<sub>s</sub>Ga<sub>(1-s-t)</sub>Al<sub>t</sub>N (0<=s, 0<=t, s+t<1).

[0046] In addition, a substrate may not be restricted to the Cth page (0001) of sapphire, and may use the Ath page and Mth page silicon on sapphire. Moreover, you may use SiC, Si, or ZnO for a substrate. The crystal-growth method is not limited to the MOCVD method, either. The aspect of a fall of brightness also with the Light Emitting Diode element which grew by the MBE method was the same as that of drawing 3.

[0047] Thus, according to this invention, without being dependent on the crystal-growth method, the remains hydrogen concentration in a Light Emitting Diode element is controlled appropriately, and a long lasting Light Emitting Diode element is realized.

[0048] (Example 2) As an example 2 of this invention, the example of the light emitting diode on a GaN substrate (Light Emitting Diode) is shown.

[0049] Drawing 6 is the cross section of the Light Emitting Diode element 601 of the example 2



of this invention. The Light Emitting Diode element 601 was created by the procedure shown below.

[0050] The film which consists of GaN:Si of 300-micrometer \*\* by the hydride VPE method on a sapphire (0001st page) substrate was grown up, and the GaN (0001st page) substrate 40 was obtained by removing silicon on sapphire by polish. On the GaN substrate 40, the ordinary-pressure MOCVD method was used and 1 micrometer of n type contact layers 41 of GaN:Si was grown up at the substrate temperature of 1100 degrees C. Both the carrier gas to this growth step and the bubbling gas of an organic metal are hydrogen.

[0051] Next, substrate temperature was dropped to 760 degrees C, carrier gas and the bubbling gas of an organic metal were changed to nitrogen, the multilayer quantum well structure barrier layer 42 of four periods of the well layer (2nm of thickness) of  $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N:Si}$  and the barrier layer (4nm of thickness) of GaN:Si was grown up, and 20nm of antilashing layers 43 of  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$  was grown up at 1000 degrees C. Then, substrate temperature was raised at 1050 degrees C, and 0.3 micrometers of p type contact layers 44 of GaN:Mg were grown up. Carrier gas performed the substrate temperature reduction after growth after element structure growth with nitrogen gas. The substrate temperature-reduction speed in this case was set as 10 degrees C/min.

[0052] n type electrode 45 of Ti/aluminum was formed in the rear face of the GaN (GaN:Si) substrate 40, and p type electrode 46 of Au/Pd was formed in the front face of p type contact layer 44.

[0053] Thus, the created Light Emitting Diode element 601 emitted light by the luminescence wavelength of 470nm, and the brightness of 3.3 cds by 20mA of drive current. The operating voltage at this time was 3.1V.

[0054] When the 1000-hour energization examination of the Light Emitting Diode element 601 was performed with a room temperature and 20mA of drive current, change did not have after 1000-hour energization in luminescence wavelength, brightness, and operating voltage.

[0055] SIMS measurement performed evaluation with Mg concentration and hydrogen concentration. Consequently, Mg concentration of p type contact layer 44 was  $9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and hydrogen concentration was  $3 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. That it is below the limit of detection of  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> made clear the hydrogen concentration of n type contact layer 41. When Mg concentration of p type contact layer 44 was  $9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and the substrate temperature-reduction speed after a crystal growth was below 25 degrees C / min, that it is three or less  $4 \times 10^{18}$  atoms/cm made clear the hydrogen concentration of p type layer 44. This SIMS measurement was performed using the wafer before forming n type electrode 45 and p type electrode 46.

[0056] In order that the thickness of a barrier layer 42 might investigate the influence which it has on the life of a Light Emitting Diode element, the Light Emitting Diode element 601 of an example 2 changed the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42 to 1-50nm, and created the element.

[0057] The light emitting device of the example 1 of comparison was created with the procedure shown below. Carrier gas and the bubbling gas of an organic metal were changed to hydrogen after barrier-layer 42 growth, the antilashing layer 43 of  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$  was grown up, and 0.3 micrometers of p type contact layers 44 were grown up. Carrier gas performed the substrate temperature reduction after growth after element structure growth with hydrogen gas. This is the conventional manufacture method. In addition, the light emitting device of the example 1 of comparison also changed the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42 to 1-50nm, and created it.

[0058] Drawing 7 shows the relative luminance of the element after the 1000-hour energization to the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42. A relative luminance shows the brightness in early stages of energization at a rate set to 100. As shown in drawing 7, the element of the example 1 of comparison has the large degree of element degradation, when the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42 is 15nm or less. It made this element degradation clear by SIMS analysis that it is what is depended on diffusion with hydrogen and Mg. On the other hand, most diffusion of In, hydrogen, and Mg was not seen for the Light



Emitting Diode element 601 of an example 2. Moreover, when the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42 is 15nm or more, the fall of the brightness after 1000-hour energization is seen for the element of an example 2 and the example 1 of comparison. This cause is for grid relief of InGaN of a barrier layer to take place, and for the crystallinity of a barrier layer to deteriorate by this, when the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42 increases.

[0059] (Example 3) As an example 3 of this invention, the example of the laser diode (LD) created by reduced pressure MOCVD is shown.

[0060] Drawing 8 is the cross section of the LD element 801 of the example 3 of this invention. The LD element 801 was created by the procedure shown below.

[0061] The GaN buffer layer 21 was grown up at the substrate temperature of 550 degrees C by the reduced pressure MOCVD method of 76Torr(s) on the sapphire (0001st page) substrate 20, and 4 micrometers of n type contact layers 22 of GaN:Si were grown up at the substrate temperature of 1100 degrees C. Then, 50nm of crack prevention layers 23 of In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub> N:Si was grown up at the substrate temperature of 800 degrees C, 0.5 micrometers of n type clad layers 24 of aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub> N:Si were grown up, having used substrate temperature as 1100 degrees C again, and 0.1 micrometers of n type guide layers 25 of GaN:Si were grown up. Both the carrier gas to this growth step and the bubbling gas of an organic metal are hydrogen.

[0062] Change carrier gas and the bubbling gas of an organic metal to nitrogen, and the oxygen (O<sub>2</sub>) partial pressure in the gas in a reactor then, under the conditions of 0.2Torr(s) (0.3% of O<sub>2</sub> concentration) Make substrate temperature into 760 degrees C, and 4nm of layers of In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub> N:Si is grown up. Then, the multilayer quantum well structure barrier layer 26 of five periods of the barrier layer (4nm of thickness) of the well layer (2nm of thickness) / In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub> N:Si of In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub> N:Si was grown up, and 10nm of antilasing layers 27 of aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub> N:Mg was grown up at this temperature.

[0063] Next, carrier gas and the bubbling gas of an organic metal grew up 0.1 micrometers of p type guide layers 28 of GaN:Mg at the substrate temperature of 1100 degrees C with nitrogen, 0.5 micrometers of p type clad layers 29 of aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub> N:Mg were grown up, and 0.3 micrometers of p type contact layers 30 of GaN:Mg were grown up. Thus, the step which forms p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) includes the step into which a nitride semiconductor material is grown up in the atmosphere which does not contain hydrogen gas, maintaining substrate temperature at (the 1st growth temperature) of 1100 degrees C. In addition, as carrier gas and bubbling gas of an organic metal, you may be inert gas other than hydrogen, such as an argon and helium.

[0064] After element structure growth did not introduce hydrogen gas in the reactor, but descended substrate temperature. Thus, after forming p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30), the temperature of silicon on sapphire 20 is dropped from 1100 degrees C to a room temperature in the atmosphere which does not contain hydrogen gas. The temperature reduction in the inside of the atmosphere which does not contain hydrogen gas does not necessarily need to be performed to a room temperature. What is necessary is just to make it atmosphere not contain hydrogen gas until substrate temperature descends at 400 degrees C at least.

[0065] The wafer with which element structure grew was divided into two, it etched in the shape of [ of 200 micrometer width of face ] a stripe until n type contact layer 22 was exposed to one wafer, and p type electrode 32 of Au/Pd was formed in the front face of p type contact layer 30 in the shape of [ of 2 micrometer width of face ] a stripe, and n type electrode 31 of Ti/aluminum was formed in the front face of n type contact layer 22.

[0066] The LD element 801 carried out CW oscillation (continuous wave operation : continuous oscillation) at the room temperature. The threshold current at this time was 25mA, and threshold voltage was 5.1V.

[0067] As shown in drawing 8 , the LD element 801 (semiconductor light emitting device) of this invention Silicon on sapphire 20 (substrate) and n type layer which the laminating was carried out through the buffer layer 21, and was formed from the nitride semiconductor on silicon on sapphire 20 (n type contact layer 22, n type clad layer 24, and n type guide layer 25), It has the





multilayer quantum well barrier layer 26 by which the laminating was carried out on n type layer, and p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) which the laminating was carried out through the antilashing layer 27 on the multilayer quantum well barrier layer 26, and was formed from the nitride semiconductor.

[0068] In addition, although the LD element 801 shown in drawing 8 contains the crack prevention layer 23, this is not the structure where it is indispensable for laser oscillation. The structure of LD element where it does not have a crack prevention layer is shown by the example later mentioned in the example 4.

[0069] SIMS measurement performed evaluation with the hydrogen concentration of the LD element 801, and Mg concentration. In addition, this SIMS measurement was performed using another side of the wafer divided into two.

[0070] p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30 of the hydrogen concentration of p type layer were  $3 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>, and p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30 of Mg concentration were  $9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

[0071] The hydrogen concentration of p type layer is controllable by controlling the concentration of the oxygen in the gas in the reactor at the time of p type layer growing by the same principle as the principle mentioned above in the example 1. Moreover, instead of controlling the concentration of the oxygen in the gas in a reactor To control the concentration of oxygen or also in addition, by controlling at least one of the bromine in the gas in a reactor, chlorine, ozone, and the concentration of CO, CO<sub>2</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> The hydrogen concentration of p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) is controllable. In this example, the concentration of O<sub>2</sub> in the gas in a reactor is 0.3%. When the concentration of the oxygen in the gas in a reactor was 1% or less 0.00001% or more, that it is  $4 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> made the hydrogen concentration of p type layer clear.

[0072] LD element of the example 1 of comparison was also created. LD element of the example 1 of comparison was created by the procedure which mentioned above p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) from the wafer which annealed for 20 minutes and was obtained after growth of p type layer in the atmosphere of the temperature of 800 degrees C, and 100% of nitrogen concentration, using hydrogen as carrier gas at the time of growing up. It was checked that LD element of the example 1 of comparison also carries out CW oscillation at a room temperature. The threshold current in this oscillation was 30mA, and threshold voltage was 5.7V. In addition, when SIMS measurement estimated the hydrogen concentration of p type layer of LD element of the example 1 of comparison after annealing, it was  $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

[0073] LD element of the example 2 of comparison was also created. Although the structure of LD element of the example 2 of comparison is the same as that of the LD element 801 of an example 3, the hydrogen concentration of p type layer (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) is three or less (below limit of detection)  $8 \times 10^{15}$  atoms/cm. The process which creates LD element of the example 2 of comparison is the same as that of the LD element 801 of an example 3. LD element of the example 2 of comparison also carried out CW oscillation at the room temperature. The threshold current in this oscillation was 30mA, and threshold voltage was 6.9V. Thus, as for LD element of the example 2 of comparison, threshold voltage was high rather than the LD element 801 of an example 3, and LD element of the example 1 of comparison.

[0074] Moreover, LD element which used the barrier layer 26 as the monolayer of In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N:Si (2nm) was also produced. With LD element which used the barrier layer 26 as the monolayer, when hydrogen was used as carrier gas at the time of growing up p type layer, and when nitrogen was used, laser oscillation did not happen.

[0075] The energization examination of LD element of an example 3, the example 1 of comparison, and the example 2 of comparison was performed.

[0076] Drawing 9 shows the change of threshold current to aging time (resistance welding time). The increase in threshold current means degradation of LD element. It was checked that the LD element 801 of an example 3 carries out CW oscillation also of after energization of 8000 hours. On the other hand, as shown in drawing 9, as for LD element of the example 1 of comparison



whose hydrogen concentration of p type layer is  $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>, the element deteriorated after energization of 10 hours, and, as for LD element of the example 2 of comparison whose hydrogen concentration of p type layer is three or less  $8 \times 10^{15}$  atoms/cm, the element deteriorated after energization of 150 hours. Thus, the LD element 801 of the example 3 of this invention is long lasting LD element (semiconductor light emitting device).

[0077] Drawing 10 shows the life of the LD element 801 to the hydrogen concentration of p type contact layer 30. Three kinds, Au/Pd, Au/Pt, and Au/nickel, were used as a material of p type electrode 32. Only Ti/aluminum was used as a material of n type electrode 31. In addition, in drawing 10, LD element (namely, LD element which has the life of 8000 hours or more) to which degradation has not taken place after 8000-hour energization is shown as a LD element which has the life of 8000 hours. This is because only 8000 hours have passed after an energization examination begins, when the measurement data shown in drawing 10 is acquired. It is considered that LD element which has the life of 5000 hours or more is an excellent article. A dashed line 1001 shows the life of 5000 hours to drawing 10.

[0078] The material of p type electrode 32 influences the life of LD element greatly so that drawing 10 may show. If the hydrogen concentration of p type contact layer 30 is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm $1 \times 10^{19}$  atoms/cm when Au/Pd is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained. If the hydrogen concentration of p type contact layer 30 is three or less three or more  $3 \times 10^{16}$  atoms/cm $6 \times 10^{18}$  atoms/cm when Au/nickel is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained. If the hydrogen concentration of p type contact layer 30 is three or less three or more  $4 \times 10^{16}$  atoms/cm $5 \times 10^{18}$  atoms/cm when Au/Pt is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained. In addition, the range of the hydrogen concentration of p type clad layer 29 of LD element used for the energization examination mentioned above with reference to drawing 10 was the three or less same three or more  $8 \times 10^{15}$  atoms/cm $3 \times 10^{19}$  atoms/cm as the range of the hydrogen concentration of p type contact layer 30.

[0079] In order to realize long lasting LD element so that drawing 10 may show, as for the hydrogen concentration of p type layer, it is desirable that it is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm $1 \times 10^{19}$  atoms/cm. Moreover, as for Mg concentration of p type layer, it is desirable that it is three or less three or more  $4 \times 10^{19}$  atoms/cm $1 \times 10^{21}$  atoms/cm. If Mg concentration in p type layer becomes high, the hydrogen concentration in p type layer also becomes high, and is not desirable. It is thought that the cause by which the life of LD element becomes short when hydrogen concentration is lower than this desirable range is because p type layer will form high resistance and operating voltage will become high if hydrogen concentration is extremely low.

[0080] In addition, it is not indispensable that the concentration of hydrogen is in agreement by each of three layers (p type guide layer 28, p type clad layer 29, and p type contact layer 30) contained in p type layer. If it is in the desirable range which the concentration of hydrogen mentioned above by each of three layers contained in p type layer, the effect of this invention that a long lasting semiconductor light emitting device is realized will be acquired.

[0081] Moreover, it is desirable to use Au/Pd for p type electrode 32 so that drawing 10 may show. This is based on the principle mentioned above about p type electrode 17 in the example 1, and the same principle. That is, when p type electrode 32 contains a hydrogen storage metal, the effect that p type electrode 32 is adsorbed in remains hydrogen is acquired. p type electrode 32 may have a layer structure containing for example, a hydrogen storage metal. Or p type electrode 32 may be an intermetallic compound containing a hydrogen storage metal.

[0082] Moreover, when the life of LD element to the hydrogen concentration of p type clad layer 29 was evaluated, the relation shown in drawing 10 and the same relation were obtained. If the hydrogen concentration of p type clad layer 29 is three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm $1 \times 10^{19}$  atoms/cm when Au/Pd is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained. If the hydrogen concentration of p type clad layer 29 is three or less three or more  $3 \times 10^{16}$  atoms/cm $6 \times 10^{18}$  atoms/cm when Au/nickel is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be



attained. If the hydrogen concentration of p type clad layer 29 is three or less three or more  $4 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $5 \times 10^{18}$  atoms/cm when Au/Pt is used as a material of p type electrode 32, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained.

[0083] The hydrogen concentration of n type layer (n type contact layer 22, n type clad layer 24, and n type guide layer 25) also influences the life of the LD element 801. It is desirable that the hydrogen concentration of n type layer is three or less  $1 \times 10^{17}$  atoms/cm.

[0084] Moreover, as shown in drawing 8, the laminating of the p type layer of the LD element 801 is carried out through the antifrashing layer 27 on the multilayer quantum well barrier layer 26. The antifrashing layer 27 contains aluminum. It is prevented further that the remains hydrogen in p type layer is spread in the multilayer quantum well barrier layer 26, and the multilayer quantum well barrier layer 26 deteriorates by operation of this aluminum. In addition, in order to acquire such an effect enough, a certain thing of the thickness of the antifrashing layer 27 (layer containing aluminum) is desirable 5 micrometers or more.

[0085] In addition, composition of a well layer is not restricted to  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ . A well layer may also contain aluminum. Generally composition of a well layer is expressed with empirical-formula  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ). Composition of a barrier layer is not restricted to  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ , either, but, generally is expressed with empirical-formula  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ).

[0086] With the LD element 801 of an example 3, although  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  is used for the clad layer (n type clad layer 24 and p type clad layer 29), the mixed-crystal ratio of aluminum is not restricted to 0.1. Moreover, as a clad layer, the mixed crystal of  $\text{AlGaInN}$  may be used and superstructures, such as  $\text{AlGaInN}/\text{GaN}$ ,  $\text{AlGaInN}/\text{AlGaInN}$ , and  $\text{AlGaInN}/\text{GaN}$ , may be used. Thus, when p type clad layer 29 contains aluminum, it can prevent that the remains hydrogen of p type contact layer 30 is spread in the multilayer quantum well structure barrier layer 26 like the case where the antifrashing layer 27 contains aluminum. Moreover, when n type clad layer 24 contains aluminum, it can prevent that the remains hydrogen of n type contact layer 22 is spread in the multilayer quantum well structure barrier layer 26.

[0087] Drawing 11 shows the life of the LD element 801 to Mg concentration of p type layer. Au/Pd was used as a material of p type electrode 32. When Mg concentration of p type layer is three or less three or more  $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $2 \times 10^{21}$  atoms/cm, the hydrogen concentration of p type layer becomes three or less three or more  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $3 \times 10^{19}$  atoms/cm. If Mg concentration of p type layer is three or less three or more  $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>  $1 \times 10^{21}$  atoms/cm as drawing 11 shows, the life of LD element of 5000 hours or more will be attained.

[0088] (Example 4) As an example 4 of this invention, the example of LD element on a GaN substrate is shown.

[0089] Drawing 12 is the cross section of the LD element 1201 of the example 4 of this invention. The LD element 1201 was created by the procedure shown below.

[0090] The GaN:Si film of 300-micrometer \*\* was grown up by the hydride VPE method on the sapphire (0001st page) substrate, and the GaN (0001st page) substrate 50 which removed silicon on sapphire by polish was obtained. On the substrate 50, 0.8 micrometers of n type contact layers 51 of GaN:Si were grown up at the substrate temperature of 1100 degrees C, 0.5 micrometers of n type clad layers 52 of  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Si}$  were grown up, and 0.1 micrometers of n type guide layers 53 of GaN:Si were grown up. Both the carrier gas to this growth step and the bubbling gas of an organic metal are hydrogen.

[0091] Then, carrier gas and the bubbling gas of an organic metal were changed to nitrogen, growth temperature was made into 750 degrees C, the multilayer quantum well structure barrier layer 54 of three periods of the barrier layer (4nm of thickness) of the well layer (2nm of thickness) /  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$  of  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Si}$  was grown up, and 10nm of antifrashing layers 55 of  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$  was grown up at this temperature.

[0092] Next, with nitrogen, carrier gas and the bubbling gas of an organic metal grew up 0.1 micrometers of p type guide layers 56 of GaN:Mg at the growth temperature of 1050 degrees C, grew up 0.5 micrometers of p type clad layers 57 of  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ , and grew up 0.3 micrometers of p type contact layers 58 of GaN:Mg. The oxygen density in the gas in the reactor in this case could be 0.08%.



[0093] Next, it etched until n type contact layer 51 was exposed to the wafer with which element structure grew in the shape of [ of 200 micrometer width of face ] a stripe, and p type electrode 60 which becomes the front face of p type contact layer 58 from Au/Pd was formed in the shape of [ of 5 micrometer width of face ] a stripe, and n type electrode 61 which consists of Ti/aluminum was formed in the rear face of the n type GaN:Si substrate 50.

[0094] Thus, the manufactured LD element 1201 carried out CW oscillation at the room temperature. The threshold current in this oscillation was 20mA, and threshold voltage was 5.0V. It turns out that change is not seen by threshold current and threshold voltage in the LD element 1201 even if 1000 hours pass after an energization start, as a result of performing an energization examination with a room temperature and 35mA of drive current, but long lasting LD element is realized.

[0095] As mentioned above, it is not based on the material and the growth method used of a substrate, but a long lasting semiconductor light emitting device (a Light Emitting Diode element or LD element) is realized by this invention.

[0096]

[Effect of the Invention] According to this invention, concentration of the hydrogen element of p type layer of a semiconductor light emitting device is made into three or less three or more  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm $1 \times 10^{19}$  atoms/cm. It is suppressed by this that the hydrogen of p type layer is spread in a multilayer quantum well structure barrier layer, and degradation of a multilayer quantum well structure barrier layer is suppressed. Therefore, a long lasting semiconductor light emitting device is realized.

---

[Translation done.]





## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of the Light Emitting Diode element 1 of the example 1 of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing Mg concentration and hydrogen concentration in the element structure measured by SIMS measurement.

[Drawing 3] It is drawing showing the energization test result of the Light Emitting Diode element 1 of an example 1, and the Light Emitting Diode element of the examples 1-3 of comparison.

[Drawing 4] (a) - (d) is drawing showing the SIMS profile of the barrier-layer circumference before aging of the Light Emitting Diode element 1 of this example, and the Light Emitting Diode element of the examples 1-3 of comparison, respectively, and (e) - (h) is drawing showing the SIMS profile of the barrier-layer circumference after 1000-hour aging of the Light Emitting Diode element 1 of this example, and the Light Emitting Diode element of the examples 1-3 of comparison, respectively.

[Drawing 5] It is drawing showing the relative luminance of the Light Emitting Diode element after the 1000-hour energization to the hydrogen concentration in p type contact layer 15.

[Drawing 6] It is the cross section of the Light Emitting Diode element 601 of the example 2 of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the relative luminance of the element after the 1000-hour energization to the thickness of one layer of the well layer in a barrier layer 42.

[Drawing 8] It is the cross section of the LD element 801 of the example 3 of this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing the change of threshold current to aging time (resistance welding time).

[Drawing 10] It is drawing showing the life of the LD element 801 to the hydrogen concentration of p type contact layer 30.

[Drawing 11] It is drawing showing the life of the LD element 801 to Mg concentration of p type layer.

[Drawing 12] It is the cross section of the LD element 1201 of the example 4 of this invention.

## [Description of Notations]

10 20 Silicon on sapphire

40 50 GaN substrate

11 21 Buffer layer

12, 22, 41, 51 n type contact layer

13, 26, 42, 54 Multilayer quantum well structure barrier layer

14, 27, 43, 55 Antiflashing layer

15, 30, 44, 58 p type contact layer

16, 31, 45, 61 n type electrode

17, 32, 46, 60 p type electrode

24 52 n type clad layer

25 53 n type guide layer

28 56 p type guide layer

29 57 p type clad layer



## 23 Crack Prevention Layer

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

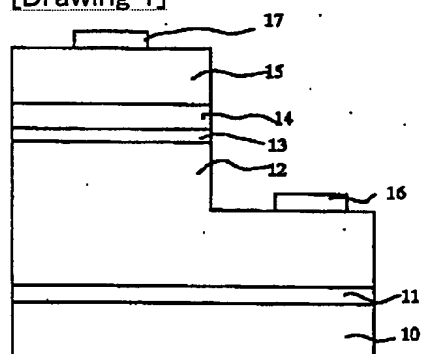
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

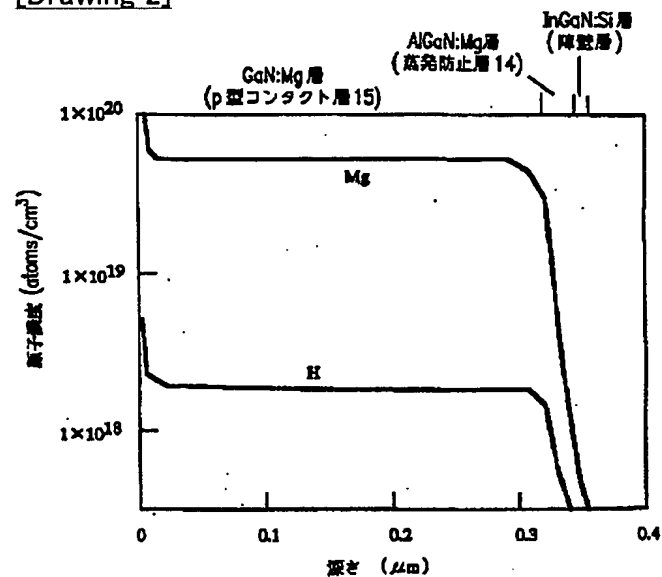
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

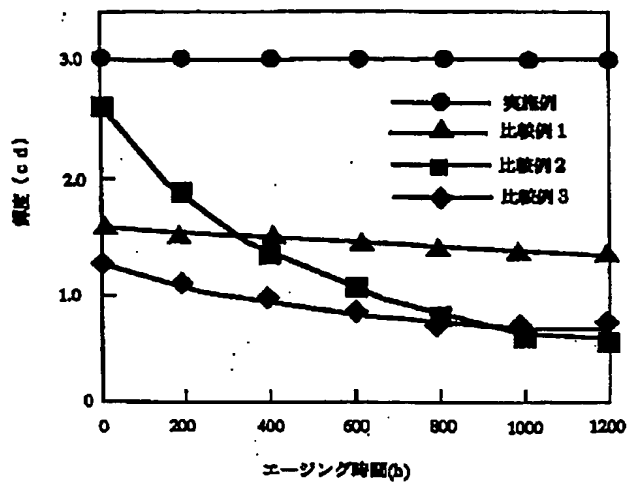


[Drawing 2]

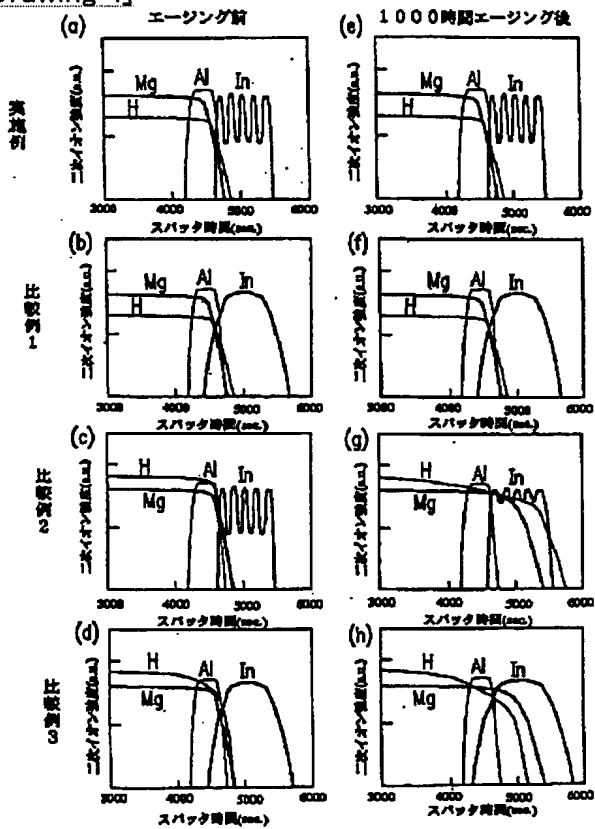


[Drawing 3]

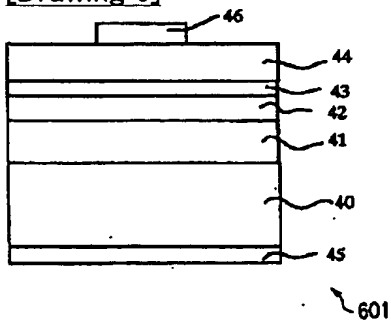




[Drawing 4]



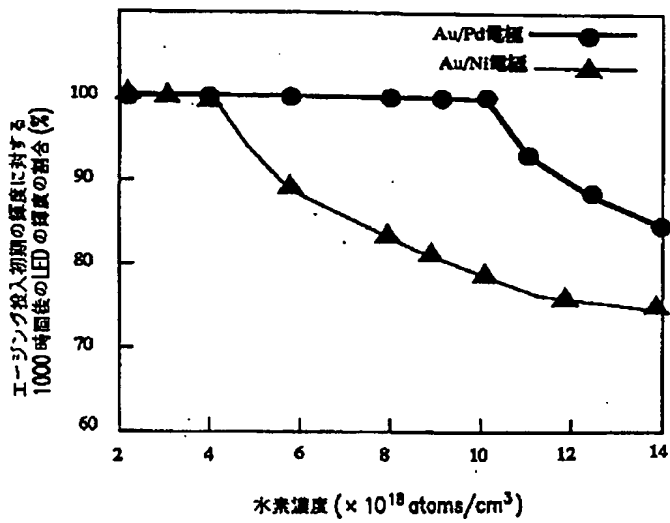
[Drawing 6]



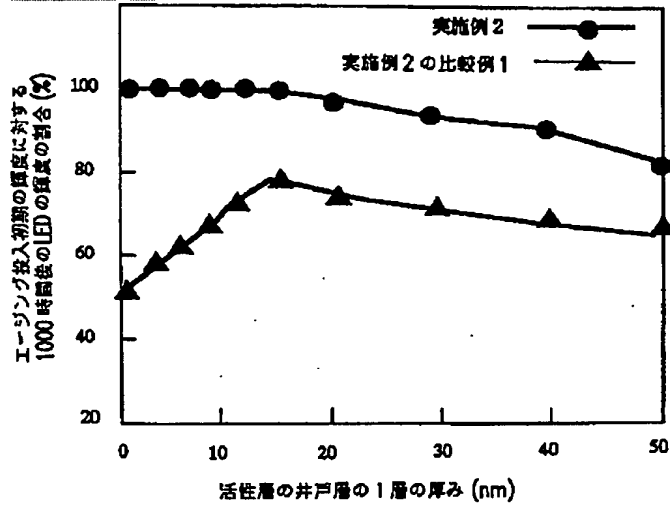
[Drawing 5]



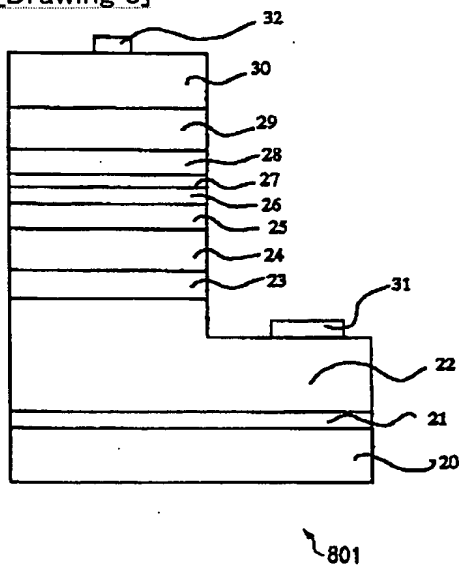




[Drawing 7]

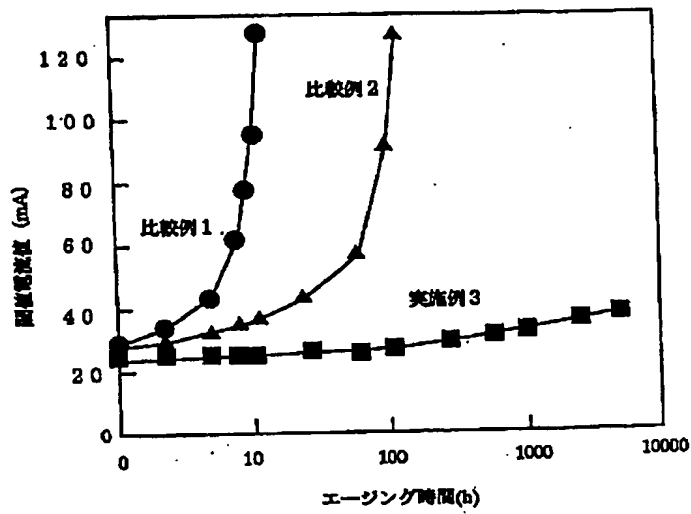


[Drawing 8]

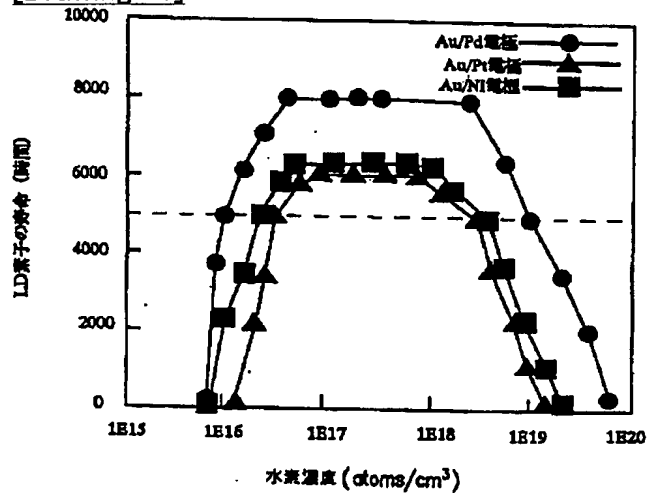


[Drawing 9]

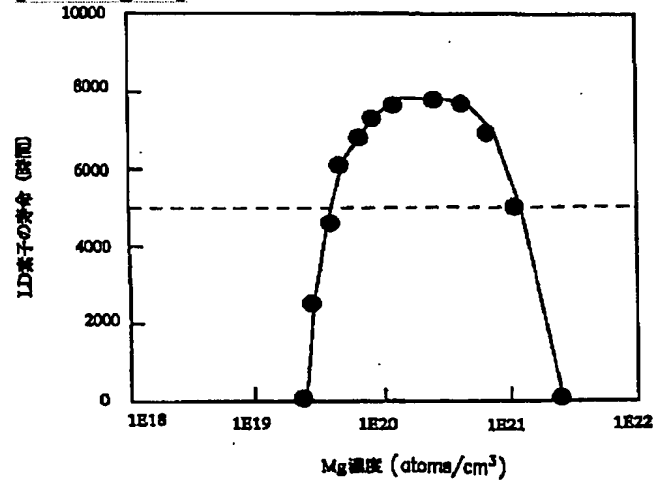




[Drawing 10]

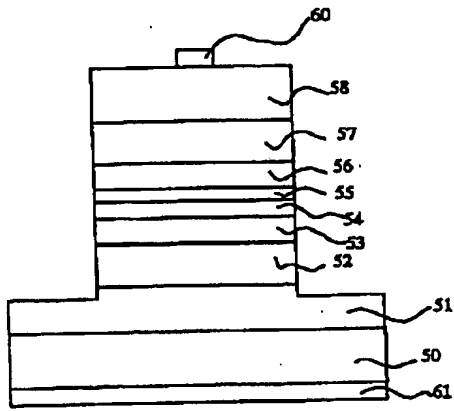


[Drawing 11]



[Drawing 12]





1201

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-298214

(P2001-298214A)

(43)公開日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C
21/205		21/205	
H 0 1 S 5/343		H 0 1 S 5/343	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-28914(P2001-28914)

(22)出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)

(31)優先権主張番号 特願2000-32844(P2000-32844)

(32)優先日 平成12年2月10日(2000.2.10)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005049  
シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 石田 真也  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

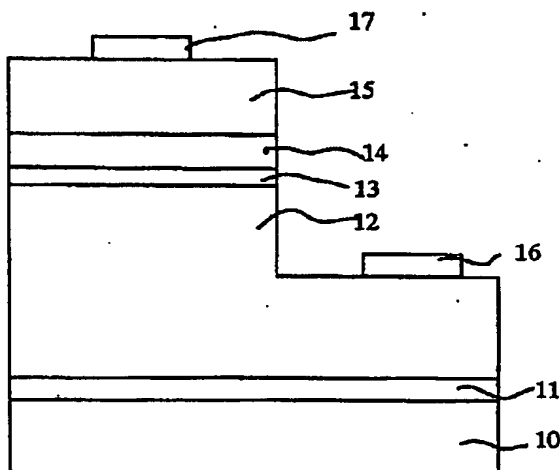
(74)代理人 100078282  
弁理士 山本 秀策

(54)【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 長寿命の半導体発光素子を提供すること

【解決手段】 半導体発光素子1は、基板10と、基板10の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたn型層12と、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ) から形成された複数の障壁層とを有し、n型層12の上に積層された多層量子井戸構造活性層13と、多層量子井戸構造活性層13の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたp型層15とを備えている。p型層15に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、  
前記基板の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたn型層と、  
それぞれが $In_xGa_{(1-x-y)}Al_yN$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $In_sGa_{(1-s-t)}Al_tN$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ) から形成された複数の障壁層とを有し、前記n型層の上に積層された多層量子井戸構造活性層と、  
前記多層量子井戸構造活性層の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたp型層とを備え、  
前記p型層は水素元素を含み、前記p型層に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型層はMg元素を含み、前記p型層に含まれるMg元素の濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の半導体発光素子。

【請求項3】 前記半導体発光素子は、前記p型層を介して前記多層量子井戸構造活性層に電圧を印加するためのp型電極をさらに備え、前記p型電極は、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択された元素を含む、請求項1または2に記載の半導体発光素子。

【請求項4】 前記n型層における水素濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の半導体発光素子。

【請求項5】 前記半導体発光素子は、Alを含む層をさらに備え、前記p型層は、前記Alを含む層を介して前記多層量子井戸構造活性層の上に積層されている、請求項1に記載の半導体発光素子。

【請求項6】 前記Alを含む層の層厚は5nm以上である、請求項5に記載の半導体発光素子。

【請求項7】 基板の上に、窒化物半導体材料を成長させることによってn型層を形成するステップと、  
前記n型層の上に、それぞれが $In_xGa_{(1-x-y)}Al_yN$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y < 1$ ) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $In_sGa_{(1-s-t)}Al_tN$  ( $0 \leq s$ ,  $0 \leq t$ ,  $s+t < 1$ ) から形成された複数の障壁層とを有する多層量子井戸構造活性層を形成するステップと、  
前記多層量子井戸構造活性層の上に、窒化物半導体材料を成長させることによってp型層を形成するステップとを包含し、  
前記p型層を形成するステップは、前記基板の温度を第1の成長温度に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する、半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】 前記p型層を形成する前記ステップは、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体を成長する前記ステップを行った後に、水素ガスを含まない雰囲気中で前記基板の温度を前記第1の成長温度から400℃まで低下させるステップをさらに包含する、請求項7に記載の半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素を主成分とするIII-V族化合物半導体発光素子構造および発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、GaN系化合物半導体を用いた高輝度の青色発光ダイオードが実用化されるとともに、青色レーザダイオードの開発が盛んに行なわれている。このように、III-V族窒化物系化合物半導体は発光デバイスの材料として非常に注目されている。

【0003】従来から、窒化物半導体は、ハイドライド気相成長法（以下、本明細書中でHVPE法と呼ぶ）、有機金属気相成長法（以下、本明細書中でMOCVD法と呼ぶ）または分子線エピタキシー法（以下、本明細書中でMBE法と呼ぶ）等により成長されている。

【0004】III-V族窒化物系化合物半導体の場合、バルク結晶の作成が非常に困難なため、III-V族窒化物系化合物半導体の素子を成長するためのIII-V族窒化物系化合物半導体基板を得ることが非常に困難である。そのため、通常はサファイア基板が用いられる。しかし、GaNとサファイア基板との間の格子不整合が大きく、成長したGaN膜は $10^9 \sim 10^{10} / \text{cm}^2$ 程度の欠陥が存在している。この欠陥は、素子の光出力および寿命に影響する。そこで、GaNの選択成長を用いて欠陥を減少させた厚膜GaNの擬似GaN基板を用いて素子が作成され、レーザの室温連続発振が実現されている。

【0005】化合物半導体の発光素子において、欠陥と並んで問題になるのが素子の中に含まれる残留不純物である。砒素系、燐系化合物半導体では素子に含まれる酸素、炭素が素子の特性及び寿命に大きく影響するため、このような残留不純物を減少させる様々な取り組みが行われてきた。

【0006】III-V族窒化物系化合物の発光素子で問題になる残留不純物は水素である。窒化物系化合物半導体の素子構造を上述した方法で成長する場合、原料として有機金属、アンモニアが用いられ、キャリアガスとして水素または水素化合物（例えば、塩化水素）が用いられる。

【0007】このため、窒化物系化合物半導体の成長膜中には残留の水素が存在する。特に、窒化物系化合物半導体の発光素子では必須であるp型層を成長させる場合には、残留の水素が存在しやすくなる。p型層のドーパ



ントであるMg、Zn等は水素と結合しやすいからである。例えば、Appl. Phys. Lett., Vol 72 (1998)、pp1748には、MOCVD法により堆積された窒化物系化合物半導体の成長膜中の残留水素の濃度は、Mg濃度が $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の場合に $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、Mgの濃度の上昇とともに残留水素の濃度も増加することが示されている。

【0008】水素がMg、Zn等のp型ドーパントと結合した場合には、ドーパントの活性化が妨げられるためにp型層が高抵抗化する。

【0009】水素でp型層が高抵抗化することを防止する手段として、特許第2540791号に開示される技術が知られている。特許第2540791号に開示される技術では、p型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体を成長後、水素を含まない雰囲気中で400℃以上の温度でアニーリングが行なわれる。このアニーリングにより、p型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体から水素を出し、低抵抗のp型III-V族窒化物系半導体が得られる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】特許第2540791号公報に開示されるような、水素を含まない雰囲気中でアニーリングだけでは、p型層中の水素を十分抜くことができない。このため、p型層中の残留水素がp型不純物の活性化を妨げるとともに、作製した素子の寿命の低下を招くという問題点があった。残留水素が、通電中に徐々に拡散し、活性層を劣化させるためである。特許第2540791号公報は、p型層を成長する場合における雰囲気について言及していない。

【0011】また、活性層がInを含む場合には、水素の拡散と共にMg、Inも拡散を起こす。特に活性層が薄膜である量子井戸構造を採用する場合、Mgの拡散と共に、Inが拡散することによる活性層の劣化が著しい。

【0012】また、n型層の残留水素濃度が大きい場合にも、n型層の抵抗が上昇することにより素子特性が悪化する。

【0013】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであって、長寿命の半導体素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体発光素子は、基板と、前記基板の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたn型層と、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y < 1$ ) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s, 0 \leq t, s+t < 1$ ) から形成された複数の障壁層とを有し、前記n型層の上に積層された多層量子井戸構造活性層と、前記多層量子井戸構造活性

層の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたp型層とを備え、前記p型層は水素元素を含み、前記p型層に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、これにより上記目的が達成される。

【0015】前記p型層はMg元素を含み、前記p型層に含まれるMg元素の濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。

【0016】前記半導体発光素子は、前記p型層を介して前記多層量子井戸構造活性層に電圧を印加するためのp型電極をさらに備え、前記p型電極は、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択された元素を含んでもよい。

【0017】前記n型層における水素濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。

【0018】前記半導体発光素子は、Alを含む層をさらに備え、前記p型層は、前記Alを含む層を介して前記多層量子井戸構造活性層の上に積層されていてもよい。

【0019】前記Alを含む層の層厚は5nm以上であってもよい。

【0020】本発明の半導体素子を製造する方法は、基板の上に、窒化物半導体材料を成長させることによって構n型層を形成するステップと、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y < 1$ ) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s, 0 \leq t, s+t < 1$ ) から形成された複数の障壁層とを有する多層量子井戸構造活性層を形成するステップと、前記多層量子井戸構造活性層の上に、窒化物半導体材料を成長させることによってp型層を形成するステップとを包含し、前記p型層を形成するステップは、前記基板の温度を第1の成長温度に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含し、これにより上記目的が達成される。

【0021】前記p型層を形成する前記ステップは、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体を成長する前記ステップを行った後に、水素ガスを含まない雰囲気中で前記基板の温度を前記第1の成長温度から400℃まで低下させるステップをさらに包含してもよい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。

【0023】(実施例1) 本発明の実施例1として、発光ダイオード(LED)の例を示す。

【0024】図1は、本発明の実施例1のLED素子1の断面図である。LED素子1は、以下に示される手順により作成された。

【0025】サファイア(0001面)基板10上に常圧MOCVD法によりAlNバッファ層11を基板温度550℃で成長し、基板温度1100℃でGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>:Siのn型コンタクト層12を5μm成長させた。なお、「Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>:Si」は、SiをドーピングしたGa<sub>0.9</sub>Nを意味する。この成長段階でのV/III比は2000であった。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0026】次に基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における酸素分圧が0.7 Torrの条件下で、In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siの井戸層(膜厚2nm)およびGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>:Siの障壁層(膜厚4nm)の5周期の多層量子井戸構造活性層13を成長させ、同温度でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgの蒸発防止層14を20nm成長させた。その後、基板温度を1050℃に上昇させ、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>:Mgのp型コンタクト層15を0.3μm成長させた。このように、p型コンタクト層15(p型層)を形成するステップは、基板温度を1050℃の(第1の成長温度)に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する。なお、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスとしては、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスであってもよい。

【0027】以上のような発光素子構造をサファイア基板10上に成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。このように、p型コンタクト層15を形成した後に、サファイア基板10の温度は、水素ガスを含まない雰囲気中で1050℃から400℃以下まで降下させられる。水素ガスを含まない雰囲気中での温度降下は、必ずしも室温まで行なわれる必要はない。少なくとも基板温度が400℃に降下するまでの間の雰囲気が水素ガスを含まないようにすればよい。

【0028】素子構造が成長したウェハを2分割し、一方のウェハにn型コンタクト層12が露出するまでエッチングを行い、n型コンタクト層12の表面に、Au/Moのn型電極16を形成し、p型コンタクト層15の表面に、Au/Niのp型電極17を形成することにより、LED素子1が作成された。ここで、「Au/Mo」とは、AuとMoとの多層構造により電極が構成されていることを意味する。

【0029】LED素子1は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度3cdで発光した。このときの動作電圧は3.3Vであった。LED素子1を室温、駆動電流20mAの条件下で1000時間通電試験を行った結果、1000時間通電試験後も発光波長、輝度および動作電圧に変化はみられず、長寿命のLED素子が実現された。

【0030】図1に示されるように、本発明のLED素

子1(半導体発光素子)は、サファイア基板10(基板)と、サファイア基板10の上にバッファ層11を介して積層され、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>:Si(窒化物半導体)から形成されたn型コンタクト層12(n型層)と、n型コンタクト層12の上に積層された多層量子井戸活性層13と、多層量子井戸活性層13の上に蒸発防止層14を介して積層され、Ga<sub>0.9</sub>N(窒化物半導体)から形成されたp型コンタクト層15(p型層)とを備えている。

【0031】SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)測定により、LED素子1のMg濃度と水素濃度との評価を行った。なお、このSIMS測定は、2分割したウェハの他方を用いて行なわれた。

【0032】図2は、SIMS測定により測定された素子構造中のMg濃度と水素濃度とを示す。p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、水素濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ である。また、n型コンタクト層12の水素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の検出限界以下であることが判明した。なお、長寿命のLED素子を実現するためには、p型コンタクト層15の水素濃度は $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、p型コンタクト層15のMg濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。p型コンタクト層15中のMg濃度が高くなると、p型コンタクト層15中の水素濃度も高くなってしまい、好ましくない。

【0033】本実施例では、p型コンタクト層15が成長する際の反応炉内のガス中における酸素分圧は0.7 Torrであった。反応炉内のガス中における酸素を増加すると、p型コンタクト層15の水素濃度が減少した。これは、酸素が水素と結合することによって、p型コンタクト層15中の水素(残留水素)が除去されるためであると考えられる。従って、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御することにより、p型コンタクト層15の水素濃度を制御することができる。反応炉内のガス中における酸素分圧の全圧に対する割合が、0.0001%以上( $7.6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以上)1%以下( $7.6 \text{ Torr}$ 以下)であれば、p型コンタクト層15の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが判明した。なお、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御する代わりに、あるいは、酸素の濃度を制御することに加えて、反応炉内のガス中における酸素、塩素、オゾン、CO、CO<sub>2</sub>、NOおよびNO<sub>2</sub>の濃度の少なくとも1つを制御することによっても、p型コンタクト層15の水素濃度を制御することができる。

【0034】比較例1として、上述した成長方法と同様の成長方法を用いて、活性層13をIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siの単層(膜厚20nm)にしたLED素子

を作製した。SIMS測定を行った結果、比較例1のLED素子のp型コンタクト層のMg濃度は $7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ で水素濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、図2に示されるSIMSプロファイルと同様のSIMSプロファイルが得られた。このLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度1.5cdで、動作電圧は3.3Vであった。

【0035】比較例2として、多層量子井戸構造活性層13の成長段階まではLED素子1と同様の成長方法を用いて同様に成長させ、多層量子井戸構造活性層13成長後にキャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを水素に切り替え、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ の蒸発防止層14を20nm、p型コンタクト層15を0.3 $\mu\text{m}$ 成長させ、素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行う従来の方法を用いてLED素子を作成した。この素子は、熱アニールなしではp型コンタクト層15が高抵抗であるため、窒素雰囲気中800℃で20分間熱アニールを行うことによりp型コンタクト層15を低抵抗化した。

【0036】熱アニールの後SIMS測定を行った結果、p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ で、水素濃度は $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であることが判明した。比較例2のLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.6cdで、動作電圧は3.7Vであった。

【0037】また、比較例3として、比較例2と同様の成長方法を使用して、活性層13を $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Si}$ の単層(層厚20nm)にした素子を作製し、比較例2と同様に熱アニール後LEDランプを作製した。熱アニール後SIMS測定を行った結果、p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ で水素濃度は $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ で比較例3と同様であった。比較例3のLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度1.2cdで、動作電圧は3.7Vであった。

【0038】図3は、実施例1のLED素子1および比較例1～3のLED素子の通電試験(エージング)結果を示す。1000時間通電後の比較例2のLED素子の輝度が著しく低下することが分かる。また、単層の活性層を有する比較例1は、1000時間通電後の輝度の低下がみられる。これに対して、実施例1のLED素子1では1000時間通電後の輝度の低下が見られず、長寿命のLED素子が実現されている。実施例1と比較例1とを比較すると、p型コンタクト層15中の水素濃度を低減することによってLED素子の寿命が延びる効果は、LED素子が多層量子井戸構造活性層を有する場合に大きいことが分かる。

【0039】図4(a)、(b)、(c)および(d)

はそれぞれ、本実施例のLED素子1、比較例1、比較例2および比較例3のLED素子のエージング前の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す。図4(e)、(f)、(g)および(h)はそれぞれ、本実施例のLED素子1、比較例1、比較例2および比較例3のLED素子の1000時間エージング後の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す。図4(a)、(c)、(e)および(g)に示されるIn濃度の山の部分は、多層量子井戸構造活性層中の井戸層に対応し、In濃度の谷の部分は、多層量子井戸構造活性層中の障壁層に対応している。図4(c)および(g)から、1000時間エージング後、比較例2のLED素子の多層量子井戸構造活性層中の井戸層のInが障壁層へ拡散していることが分かる。図4(a)および(e)から、井戸層のInが障壁層へ拡散するような現象は、実施例1のLED素子1では発生していないことが分かる。

【0040】図5は、p型コンタクト層15中の水素濃度に対する1000時間通電後のLED素子の相対輝度を示す。相対輝度は、通電初期の輝度を100として示す。これらの素子は、n型電極16をAu/Moにより形成し、p型電極17をAu/PdまたはAu/Niにより形成した。図5に示されるように、p型電極17をAu/Pdにより形成した場合には、p型コンタクト層15中の水素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば1000時間エージング後も素子の輝度は低下しない。また、p型電極17をAu/Niにより形成した場合には、p型コンタクト層15中の水素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば1000時間通電後も素子の輝度は低下しない。

【0041】このように、p型電極17にはAu/Pdを用いることが好ましい。これは、Pdが水素貯蔵金属であり、p型コンタクト層15中の水素(残留水素)がp型電極17に吸着され、この残留水素が多層量子井戸構造活性層13に拡散することが妨げられるからである。なお、水素貯蔵金属としては、例えば、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa等が知られている。p型電極17が水素貯蔵金属を含む場合に、残留水素がp型電極17に吸着されるという効果が得られる。p型電極17は、例えば、水素貯蔵金属を含む層構造を有し得る。あるいは、p型電極17は、水素貯蔵金属を含む金属間化合物であってもよい。

【0042】n型コンタクト層の水素濃度がLED素子の寿命に及ぼす影響を評価するために、以下に示される手順によりLED素子を作成した。反応炉内のガス中における酸素分圧が10 Torr(酸素濃度1.3%)の条件下で、サファイア(0001面)基板10上に、AlNのパッファ層11およびGa $\text{N}:\text{Si}$ のn型コンタクト層12を成長させ、その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り換え、反応炉内の

10

20

30

40

50

ガスにおける残留酸素分圧を0.7 Torr (残留酸素濃度0.1%)として以降の工程を行うことによりLED素子を作成した。このLED素子のSIMS測定を実施したところ、p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、水素濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、n型コンタクト層12の水素濃度は $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であることが判明した。この素子の初期特性は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.7cd、動作電圧は4.1Vであった。1000時間エージング後の特性は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.4cd、動作電圧は4.5Vであった。このように、1000時間エージング後には、輝度の低下と動作電圧の上昇とがみられた。なお、駆動電流20mAを一定に保っているため、動作電圧が上昇することは、素子の抵抗が上昇したことを示している。

【0043】p型層の成長条件はこの素子と同様にして、n型コンタクト層12の水素濃度を変化させたところ、n型コンタクト層12の水素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の場合、エージングの開始直後から動作電圧が上昇し、1000時間エージング後には素子の動作電圧の上昇と輝度の低下とがみられた。従って、長寿命のLED素子を実現するためには、n型コンタクト層12 (n型層)の水素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。

【0044】また、図1に示されるように、LED素子1のp型コンタクト層15は、多層量子井戸活性層13の上に蒸発防止層14を介して積層されている。蒸発防止層14は、Alを含んでいる。このAlの作用により、p型コンタクト層15中の残留水素が多層量子井戸活性層13に拡散し、多層量子井戸活性層13が劣化することがさらに防止される。なお、このような効果が十分得られるためには、蒸発防止層14 (Alを含む層)の層厚は、5nm以上あることが望ましい。

【0045】なお、井戸層の組成は $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ に限られない。井戸層はAlを含んでもよい。井戸層の組成は、一般に、組成式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y < 1$ )で表わされる。障壁層の組成もGa<sub>0.5</sub>Nに限られず、一般に、組成式 $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s, 0 \leq t, s+t < 1$ )で表わされる。

【0046】なお、基板はサファイア(0001)C面に限るものではなく、A面、M面サファイア基板を用いてもよい。また、基板にSiC、SiまたはZnOを用いてもよい。結晶成長方法も、MOCVD法に限定されない。MBE法により成長されたLED素子でも、輝度の低下の様態は図3と同様であった。

【0047】このように、本発明によれば、結晶成長方法に依存することなく、LED素子における残留水素濃度が適切に制御され、長寿命のLED素子が実現され

る。

【0048】(実施例2)本発明の実施例2として、Ga<sub>0.5</sub>N基板上の発光ダイオード(LED)の例を示す。

【0049】図6は、本発明の実施例2のLED素子601の断面図である。LED素子601は、以下に示される手順により作成された。

【0050】サファイア(0001面)基板上にハイドライドVPE法で300μm厚のGa<sub>0.5</sub>N:Siからなる膜を成長させ、研磨によりサファイア基板を除去することによりGa<sub>0.5</sub>N(0001面)基板40が得られた。Ga<sub>0.5</sub>N基板40上に常圧MOCVD法を用いて基板温度1100℃でGa<sub>0.5</sub>N:Siのn型コンタクト層41を1μm成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のパブリックガスとはともに水素である。

【0051】次に基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のパブリックガスを窒素に切り替え、 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N:Si}$ の井戸層(膜厚2nm)およびGa<sub>0.5</sub>N:Siの障壁層(膜厚4nm)の4周期の多層量子井戸構造活性層42を成長させ、1000℃で $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N:Mg}$ の蒸発防止層43を20nm成長させた。その後、基板温度を1050℃に上昇させ、Ga<sub>0.5</sub>N:Mgのp型コンタクト層44を0.3μm成長させた。素子構造成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。この際の基板温度降下速度は、10℃/minに設定した。

【0052】Ga<sub>0.5</sub>N(Ga<sub>0.5</sub>N:Si)基板40の裏面に、Ti/Alのn型電極45を形成し、p型コンタクト層44の表面に、Au/Pdのp型電極46を形成した。

【0053】このように作成されたLED素子601は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度3.3cdで発光した。このときの動作電圧は3.1Vであった。

【0054】室温、駆動電流20mAでLED素子601の1000時間通電試験を行ったところ、1000時間通電後も発光波長、輝度および動作電圧に変化はなかった。

【0055】SIMS測定によりMg濃度と水素濃度との評価を行った。その結果、p型コンタクト層44のMg濃度は $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、水素濃度は $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。n型コンタクト層41の水素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の検出限界以下であることが判明した。p型コンタクト層44のMg濃度が $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の場合、結晶成長後の基板温度降下速度が25℃/min以下であればp型層44の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが判明した。このSIMS測定は、n型電極45およびp型電極46を形成する前のウェハを用いて行った。

【0056】実施例2のLED素子601は、活性層4

2の膜厚がLED素子の寿命に与える影響を調べるため、活性層42中の井戸層の1層の膜厚を1~50nmまで変化させて素子を作成した。

【0057】比較例1の発光素子を以下に示される手順により作成した。活性層42成長後、キャリアガス及び有機金属のバブリングガスを水素に切り替え、 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N:Mg$ の蒸発防止層43を成長させ、p型コンタクト層44を0.3 $\mu m$ 成長させた。素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。これは従来の製造方法である。なお、比較例1の発光素子も、活性層42中の井戸層の1層の膜厚を1~50nmまで変化させて作成した。

【0058】図7は、活性層42中の井戸層の1層の膜厚に対する1000時間通電後の素子の相対輝度を示す。相対輝度は、通電初期の輝度を100とした割合で示す。図7に示されるように、比較例1の素子は、活性層42中の井戸層の1層の膜厚が15nm以下の場合に素子劣化の度合いが大きい。この素子劣化は、水素とMgとの拡散によるものであることがSIMS分析により判明した。一方、実施例2のLED素子601は、In、水素およびMgの拡散はほとんど見られなかった。また、実施例2および比較例1の素子ともに、活性層42中の井戸層の1層の膜厚が15nm以上の場合には1000時間通電後の輝度の低下がみられる。この原因は、活性層42中の井戸層の1層の膜厚が増加すると、活性層のInGa<sub>0.9</sub>Nの格子緩和が起これ、これにより活性層の結晶性が劣化するためである。

【0059】(実施例3)本発明の実施例3として、減圧MOCVDにより作成されるレーザダイオード(LED)の例を示す。

【0060】図8は、本発明の実施例3のLD素子801の断面図である。LD素子801は、以下に示される手順により作成された。

【0061】サファイア(0001面)基板20上に76Torrの減圧MOCVD法によりGa<sub>0.9</sub>Nバッファ層21を基板温度550℃で成長させ、基板温度1100℃でGa<sub>0.9</sub>N:Siのn型コンタクト層22を4 $\mu m$ 成長させた。その後、基板温度800℃でIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siのクラック防止層23を50nm成長させ、基板温度を再び1100℃としてAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Siのn型クラッド層24を0.5 $\mu m$ 成長させ、Ga<sub>0.9</sub>N:Siのn型ガイド層25を0.1 $\mu m$ 成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0062】その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における酸素(O<sub>2</sub>)分圧が0.2Torr(O<sub>2</sub>濃度0.3%)の条件下で、基板温度を760℃にしてIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siの層を4nm成長させ、その後、In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siの井戸層(層厚2nm)/In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N:Siの障壁層(層厚4nm)の5周期の多層量子井戸構造活性層26を成長させ、同温度でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgの蒸発防止層27を10nm成長させた。

10

20

30

40

50

0.05Ga<sub>0.95</sub>N:Siの障壁層(層厚4nm)の5周期の多層量子井戸構造活性層26を成長させ、同温度でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgの蒸発防止層27を10nm成長させた。

【0063】次に、キャリアガス及び有機金属のバブリングガスを窒素のままで、基板温度1100℃でGa<sub>0.9</sub>N:Mgのp型ガイド層28を0.1 $\mu m$ 成長させ、Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgのp型クラッド層29を0.5 $\mu m$ 成長させ、Ga<sub>0.9</sub>N:Mgのp型コンタクト層30を0.3 $\mu m$ 成長させた。このように、p型層(p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30)を形成するステップは、基板温度を1100℃の(第1の成長温度)に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する。なお、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスとしては、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスであってもよい。

【0064】素子構造成長後も、反応炉内に水素ガスは導入せず基板温度の降下を行った。このように、p型層(p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30)を形成した後に、サファイア基板20の温度は、水素ガスを含まない雰囲気中で1100℃から室温まで降下させられる。水素ガスを含まない雰囲気中での温度降下は、必ずしも室温まで行なわれる必要はない。少なくとも基板温度が400℃に降下するまでの間、雰囲気が水素ガスを含まないようにすればよい。

【0065】素子構造が成長したウェハを2分割し、一方のウェハにn型コンタクト層22が露出するまで200 $\mu m$ 幅のストライプ状にエッチングを行い、p型コンタクト層30の表面にはAu/Pdのp型電極32を2 $\mu m$ 幅のストライプ状に形成し、n型コンタクト層22の表面にTi/Alのn型電極31を形成した。

【0066】LD素子801は、室温でCW発振(continuous wave operation:連続発振)した。この時のしきい値電流は25mAであり、しきい値電圧は5.1Vであった。

【0067】図8に示されるように、本発明のLD素子801(半導体発光素子)は、サファイア基板20(基板)と、サファイア基板20の上にバッファ層21を介して積層され、窒化物半導体から形成されたn型層(n型コンタクト層22、n型クラッド層24およびn型ガイド層25)と、n型層の上に積層された多層量子井戸活性層26と、多層量子井戸活性層26の上に蒸発防止層27を介して積層され、窒化物半導体から形成されたp型層(p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30)とを備えている。

【0068】なお、図8に示されるLD素子801は、クラック防止層23を含んでいるが、これはレーザ発振のために必須の構造ではない。実施例4で後述する例では、クラック防止層を有さないLD素子の構造が示され

る。

【0069】SIMS測定により、LD素子801の水素濃度とMg濃度との評価を行った。なお、このSIMS測定は、2分割したウェハの他方を用いて行なわれた。

【0070】p型層の水素濃度は、p型ガイド層28、p型クラッド層29、p型コンタクト層30とも $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、Mg濃度は、p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30とも $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

【0071】実施例1において上述した原理と同じ原理により、p型層が成長する際の反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御することにより、p型層の水素濃度を制御することができる。また、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御する代わりに、あるいは、酸素の濃度を制御することに加えて、反応炉内のガス中における臭素、塩素、オゾン、CO、CO<sub>2</sub>、NOおよびNO<sub>2</sub>の濃度の少なくとも1つを制御することによっても、p型層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）の水素濃度を制御することができる。本実施例では、反応炉内のガス中におけるO<sub>2</sub>の濃度は0.3%である。反応炉内のガス中における酸素の濃度が0.00001%以上1%以下であれば、p型層の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であることが判明した。

【0072】比較例1のLD素子も作成した。比較例1のLD素子は、p型層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）を成長する際のキャリアガスとして水素を用い、p型層の成長後、温度800℃、窒素濃度100%の雰囲気中で20分間アニールし、得られたウェハから上述した手順により作成された。比較例1のLD素子も室温でCW発振することが確認された。この発振におけるしきい値電流は30mAであり、しきい値電圧は5.7Vであった。なお、アニール後に比較例1のLD素子のp型層の水素濃度をSIMS測定により評価すると、 $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

【0073】比較例2のLD素子も作成した。比較例2のLD素子は、構造は実施例3のLD素子801と同様であるが、p型層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）の水素濃度は $8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下（検出限界以下）である。比較例2のLD素子を作成するプロセスは実施例3のLD素子801と同様である。比較例2のLD素子も室温でCW発振した。この発振におけるしきい値電流は30mAであり、しきい値電圧は6.9Vであった。このように、比較例2のLD素子は、実施例3のLD素子801および比較例1のLD素子よりもしきい値電圧が高くなっていた。

【0074】また、活性層26をIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N: 50

Si(2nm)の単層にしたLD素子も作製した。活性層26を単層にしたLD素子では、p型層を成長する際のキャリアガスとして水素を用いた場合も窒素を用いた場合もレーザ発振は起こらなかった。

【0075】実施例3、比較例1および比較例2のLD素子の通電試験を行った。

【0076】図9は、エージング時間（通電時間）に対するしきい値電流の変化を示す。しきい値電流の増加は、LD素子の劣化を意味する。実施例3のLD素子801は、8000時間の通電後もCW発振することが確認された。一方、図9に示されるように、p型層の水素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ である比較例1のLD素子は10時間の通電後に素子が劣化し、p型層の水素濃度が $8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である比較例2のLD素子は150時間の通電後に素子が劣化した。このように、本発明の実施例3のLD素子801は、長寿命のLD素子（半導体発光素子）となっている。

【0077】図10は、p型コンタクト層30の水素濃度に対するLD素子801の寿命を示す。p型電極32の材料としてAu/Pd、Au/PtおよびAu/Niの3種類を用いた。n型電極31の材料としては、Ti/Alのみを用いた。なお、図10において、8000時間通電後に劣化が起こっていないLD素子（すなわち、8000時間以上の寿命を有するLD素子）は、8000時間の寿命を有するLD素子として示されている。これは、図10に示される測定データを取得した時点で、通電試験が開始してから8000時間しか経過していないからである。5000時間以上の寿命を有するLD素子が良品と見なされる。図10には、5000時間の寿命を破線1001で示す。

【0078】図10から分かるように、p型電極32の材料がLD素子の寿命に大きく影響する。p型電極32の材料としてAu/Pdを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Niを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Ptを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。なお、図10を参照して上述した通電試験に用いられたLD素子のp型クラッド層29の水素濃度の範囲は、p型コンタクト層30の水素濃度の範囲と同じ $8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であった。

【0079】図10から分かるように、長寿命のLD素

子を実現するためには、p型層の水素濃度は $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。また、p型層のMg濃度は、 $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。p型層中のMg濃度が高くなると、p型層中の水素濃度も高くなってしまい、好ましくない。水素濃度がこの好ましい範囲よりも低い場合にLD素子の寿命が短くなる原因は、水素濃度が極端に低いとp型層が高抵抗化し、動作電圧が高くなるからだと考えられる。

【0080】なお、p型層に含まれる3つの層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）のそれぞれで水素の濃度が一致していることは必須ではない。p型層に含まれる3つの層のそれぞれで水素の濃度が上述した好ましい範囲にあれば、長寿命の半導体発光素子能够实现されるという本発明の効果が得られる。

【0081】また、図10から分かるように、p型電極32にはAu/Pdを用いることが好ましい。これは、実施例1においてp型電極17に関して上述した原理と同様の原理による。すなわち、p型電極32が水素貯蔵金属を含む場合に、残留水素がp型電極32に吸着されるという効果が得られる。p型電極32は、例えば、水素貯蔵金属を含む層構造を有し得る。あるいは、p型電極32は、水素貯蔵金属を含む金属間化合物であってもよい。

【0082】また、p型クラッド層29の水素濃度に対するLD素子の寿命の評価を行ったところ、図10に示される関係と同様の関係が得られた。p型電極32の材料としてAu/Pdを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Niを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $3 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $6 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Ptを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $4 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。

【0083】n型層（n型コンタクト層22、n型クラッド層24およびn型ガイド層25）の水素濃度もLD素子801の寿命に影響する。n型層の水素濃度が $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。

【0084】また、図8に示されるように、LD素子801のp型層は、多層量子井戸活性層26の上に蒸発防止層27を介して積層されている。蒸発防止層27は、Alを含んでいる。このAlの作用により、p型層中の残留水素が多層量子井戸活性層26に拡散し、多層量子

井戸活性層26が劣化することがさらに防止される。なお、このような効果が十分得られるためには、蒸発防止層27（Alを含む層）の層厚は、5 μm以上あることが望ましい。

【0085】なお、井戸層の組成は $In_{0.1}, Ga_{0.9}, N$ に限られない。井戸層はAlを含んでもよい。井戸層の組成は、一般に、組成式 $In_x Ga_{1-x-y} Al_y N$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y < 1$ ) で表わされる。障壁層の組成も $In_{0.1}, Ga_{0.9}, N$ に限られず、一般に、組成式 $In_s Ga_{1-s-t} Al_t N$  ( $0 \leq s, 0 \leq t, s+t < 1$ ) で表わされる。

【0086】実施例3のLD素子801では、クラッド層（n型クラッド層24およびp型クラッド層29）に $Al_{0.1} Ga_{0.9} N$ を用いているが、Alの混晶比は0.1に限られない。また、クラッド層として、 $AlGaInN$ の混晶が用いられてもよく、 $AlGaInN/GaN$ 、 $AlGaInN/AlGaInN$ 、 $AlGaInN/GaN$ 等の超格子構造が用いられてもよい。このように、p型クラッド層29がAlを含むことにより、蒸発防止層27がAlを含む場合と同様に、p型コンタクト層30の残留水素が多層量子井戸構造活性層26に拡散することを防止できる。また、n型クラッド層24がAlを含むことにより、n型コンタクト層22の残留水素が多層量子井戸構造活性層26に拡散することを防止できる。

【0087】図11は、p型層のMg濃度に対するLD素子801の寿命を示す。p型電極32の材料としてAu/Pdを用いた。p型層のMg濃度が $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $2 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下の場合に、p型層の水素濃度は $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $3 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下となる。図11から分かるように、p型層のMg濃度が $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。

【0088】（実施例4）本発明の実施例4として、GaN基板上的LD素子の例を示す。

【0089】図12は、本発明の実施例4のLD素子1201の断面図である。LD素子1201は、以下に示される手順により作成された。

【0090】サファイア（0001面）基板上にハイドライドVPE法で300 μm厚のGaN:Si膜を成長し、研磨によりサファイア基板を除去したGaN（0001面）基板50が得られた。基板50上に、基板温度1100℃でGaN:Siのn型コンタクト層51を0.8 μm成長させ、 $Al_{0.1} Ga_{0.9} N:Si$ のn型クラッド層52を0.5 μm成長させ、GaN:Siのn型ガイド層53を0.1 μm成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0091】その後、キャリアガスおよび有機金属のパブリックガスを窒素に切り替え、成長温度を750℃にしてIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Siの井戸層(層厚2nm)／In<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>N:Siの障壁層(層厚4nm)の3周期の多層量子井戸構造活性層54を成長させ、同温度でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgの蒸発防止層55を10nm成長させた。

【0092】次に、キャリアガスおよび有機金属のパブリックガスは窒素のままで、成長温度1050℃でGa<sub>0.9</sub>N:Mgのp型ガイド層56を0.1μm成長させ、Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgのp型クラッド層57を0.5μm成長させ、Ga<sub>0.9</sub>N:Mgのp型コンタクト層58を0.3μm成長させた。この際の反応炉内のガス中における酸素濃度は0.08%とした。

【0093】次に、素子構造が成長したウェハに200μm幅のストライプ状にn型コンタクト層51が露出するまでエッチングを行い、p型コンタクト層58の表面にAu/Pdからなるp型電極60を5μm幅のストライプ状に形成し、n型Ga<sub>0.9</sub>N:Si基板50の裏面にはTi/Alからなるn型電極61を形成した。

【0094】このようにして製作されたLD素子1201は、室温でCW発振した。この発振におけるしきい値電流は20mAであり、しきい値電圧は5.0Vであった。LD素子1201を室温、駆動電流35mAで通電試験を行った結果、通電開始後1000時間経過してもしきい値電流およびしきい値電圧に変化はみられず、長寿命のLD素子の実現されていることが分かった。

【0095】上述したように、基板の材料および用いられる成長方法によらず、本発明によって長寿命の半導体発光素子(LED素子またはLD素子)が実現される。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、半導体発光素子のp型層の水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下にされる。これにより、p型層の水素が多層量子井戸構造活性層に拡散することが抑制され、多層量子井戸構造活性層の劣化が抑制される。従って長寿命の半導体発光素子の実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のLED素子1の断面図である。

【図2】SIMS測定により測定された素子構造中のM

g濃度と水素濃度とを示す図である。

【図3】実施例1のLED素子1および比較例1～3のLED素子の通電試験結果を示す図である。

【図4】(a)～(d)はそれぞれ、本実施例のLED素子1および比較例1～3のLED素子のエージング前の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す図であり、(e)～(h)はそれぞれ、本実施例のLED素子1および比較例1～3のLED素子の1000時間エージング後の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す図である。

【図5】p型コンタクト層15中の水素濃度に対する1000時間通電後のLED素子の相対輝度を示す図である。

【図6】本発明の実施例2のLED素子601の断面図である。

【図7】活性層42中の井戸層の1層の膜厚に対する1000時間通電後の素子の相対輝度を示す図である。

【図8】本発明の実施例3のLD素子801の断面図である。

【図9】エージング時間(通電時間)に対するしきい値電流の変化を示す図である。

【図10】p型コンタクト層30の水素濃度に対するLD素子801の寿命を示す図である。

【図11】p型層のMg濃度に対するLD素子801の寿命を示す図である。

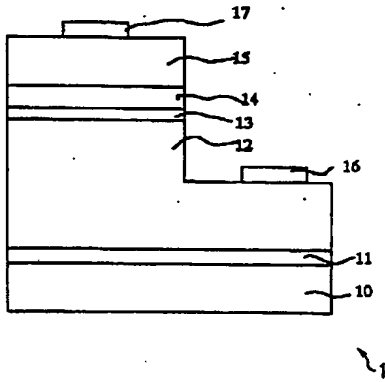
【図12】本発明の実施例4のLD素子1201の断面図である。

【符号の説明】

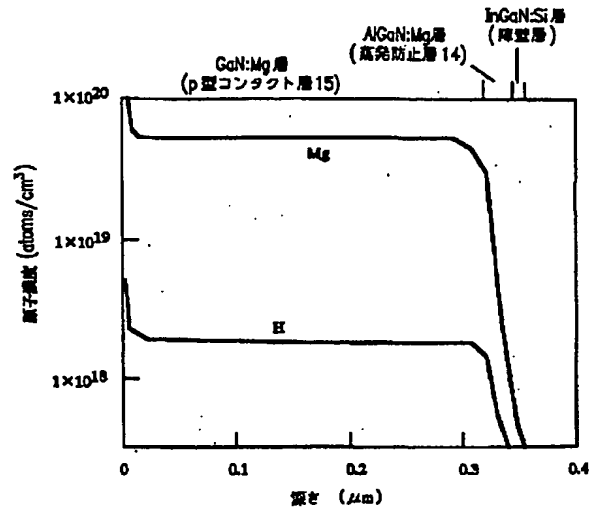
- 10、20 サファイア基板
- 40、50 GaN基板
- 11、21 バッファ層
- 12、22、41、51 n型コンタクト層
- 13、26、42、54 多層量子井戸構造活性層
- 14、27、43、55 蒸発防止層
- 15、30、44、58 p型コンタクト層
- 16、31、45、61 n型電極
- 17、32、46、60 p型電極
- 24、52 n型クラッド層
- 25、53 n型ガイド層
- 28、56 p型ガイド層
- 29、57 p型クラッド層
- 23 クラック防止層



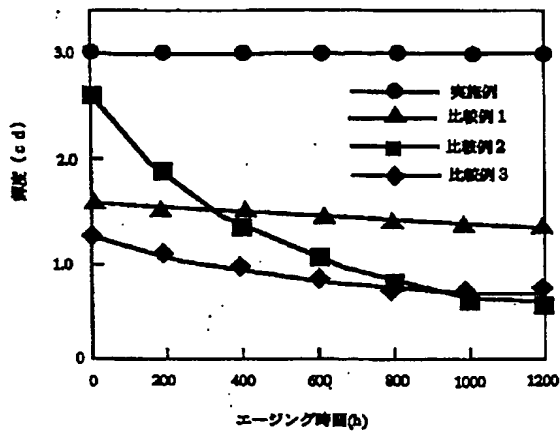
【図1】



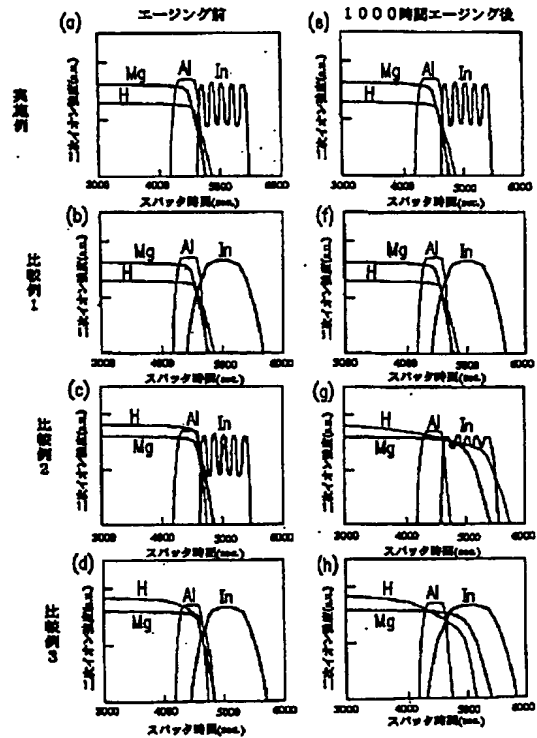
【図2】



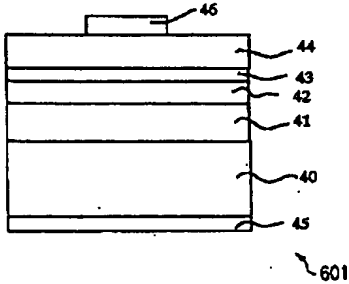
【図3】



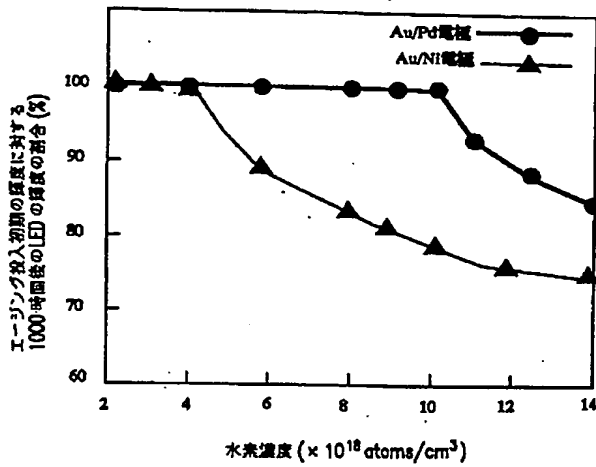
【図4】



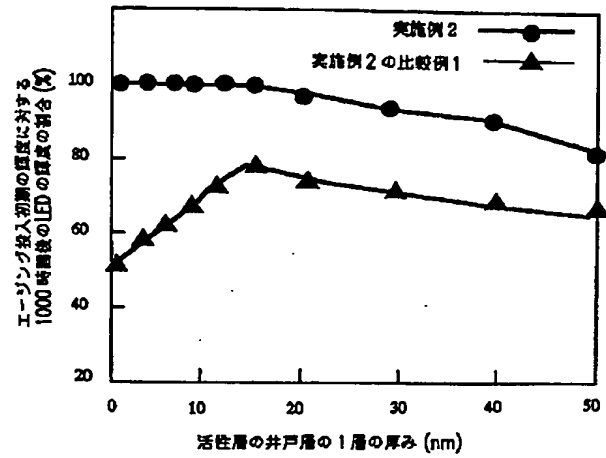
【図6】



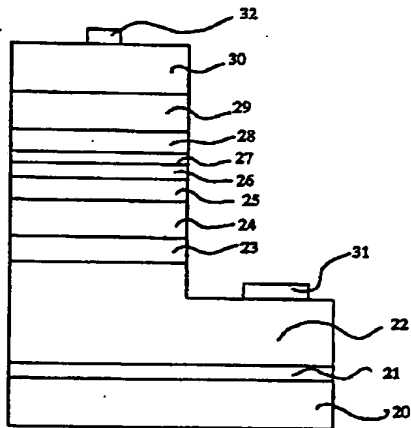
【図5】



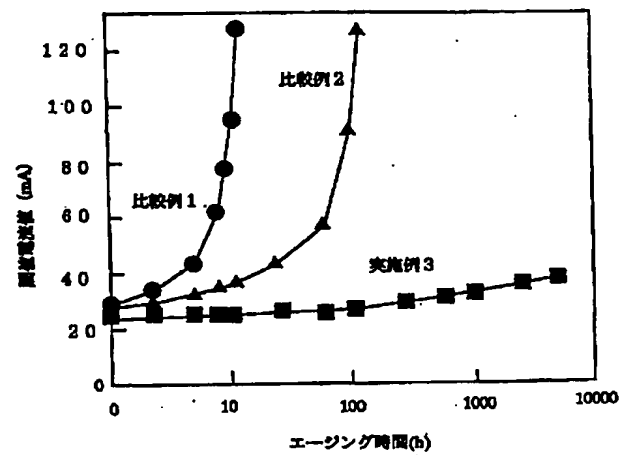
【図7】



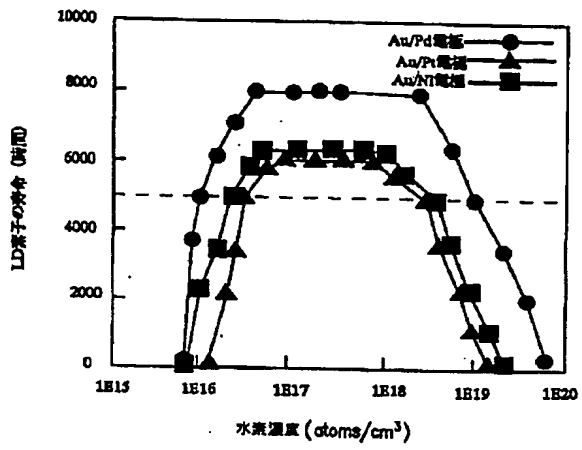
【図8】



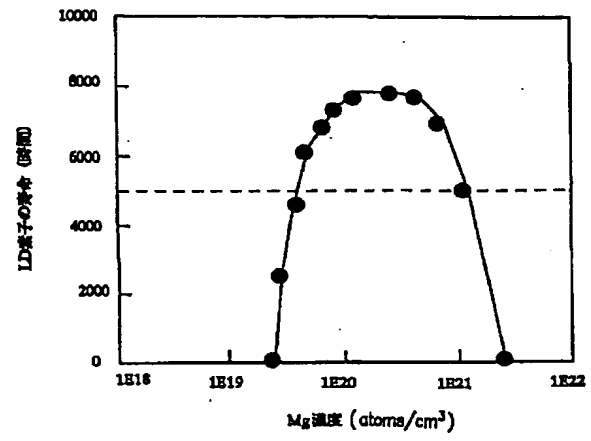
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】

